

LILIAM CRISTINA ANGELO

**ESTUDO DE ROTAS DE FUNCIONALIZAÇÃO DE FINOS DE CARVÃO VEGETAL
PARA DESENVOLVIMENTO DE CONDICIONADOR ORGÂNICO DE SOLOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Química.

Orientador: Dr. Antonio Sálvio Mangrich
Co-orientadora: Dra. Cristiane R. Budziak
Área de concentração: Química Inorgânica

Curitiba
2014

Angelo, Liliam Cristina

Estudo de rotas de funcionalização de finos de carvão vegetal para desenvolvimento de condicionador orgânico de solos / Liliam Cristina Angelo. – Curitiba, 2014.

121 f.: il.; tabs.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Antonio Sálvio Mangrich

Coorientadora: Cristiane R. Budziak

1. Química do solo. 2. Carvão vegetal. 3. Solos - Correção.
I. Mangrich, Antonio Sálvio. II. Budziak, Cristiane R. III. Título.

CDD: 631.41

TERMO DE APROVAÇÃO

**ESTUDO DE ROTAS DE FUNCIONALIZAÇÃO DE FINOS DE CARVÃO VEGETAL PARA
DESENVOLVIMENTO DE CONDICIONADOR ORGÂNICO DE SOLOS**



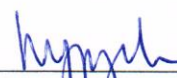
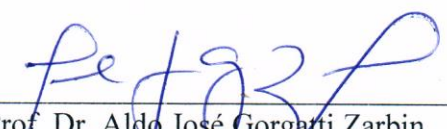
por

LILIAM CRISTINA ANGELO

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Orientadora
Dep. de Química – UFPR


Profª Drª Deborah Pinheiro Dick
Instituto de Química – UFRGS
Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade
Dep. de Física – UEPG
Prof. Dr. Fernando Wypych
Dep. de Química – UFPR
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 20 de agosto de 2014.

Dedicatória

Ao meu pai, Felipe Beniz Angelo (*In memoriam*), por ter me moldado teimosa, determinada e destemida. Sei que de onde estiver, está sempre olhando por mim, e orgulhoso hoje sorri com esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Felipe, que lutou até o fim, e Neuza, que lutou como se nunca fosse haver um fim, pelo incessante amor, incentivo, apoio e rigidez. Por terem sempre me cobrado as melhores notas, busquei o meu melhor em todos os momentos da minha vida acadêmica e profissional. Meus exemplos de honra, força, honestidade, e principalmente, de coragem, vocês são meus heróis.

Ao meu irmão, Lucas, simplesmente por amá-lo incondicionalmente. Nunca deixarás de ser meu “pequeno”, sempre foi o principal motivador desta conquista.

Ao Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich, orientador deste trabalho, com o qual tive o privilégio de trabalhar, sua admirável competência e sabedoria ressaltaram-se ainda mais nessa ocasião. Corrigiu-me quando necessário, respeitou-me e repreendeu-me. Ao senhor, professor, um Obrigada especial!

À minha co-orientadora e amiga, Dra. Cristiane Budziak, pelos anos de amizade sincera e verdadeira em primeiro lugar, pela dedicação, generosidade, ajuda e confiança depositada para a realização deste trabalho. Cris, meu muito Obrigada sempre, por tudo!

Aos professores Fábio Nunes, Gilberto Abate e Patricio Zamora pela gentileza em aceitar participar da banca examinadora do exame de qualificação e pelas contribuições dadas.

Aos professores membros da banca examinadora André Vitor Chaves de Andrade, Débora Dick, Aldo Zarbin e Fernando Wypych, pela gentileza em aceitar prontamente o convite para compor a banca examinadora, e pelas interessantes e oportunas observações feitas sobre este trabalho.

Aos professores do programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, que contribuíram grandemente para meu enriquecimento intelectual.

Ao professor e amigo Rony Ribeiro, pela ajuda na manipulação do equipamento de EPR, e, também, pelas longas conversas que muitas vezes me motivaram.

À Universidade Federal do Paraná – Departamento de Química, pela acolhida.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, pela hospitalidade ímpar, e por disponibilizar o equipamento de Espectroscopia de UV-Vis para realizar a análise de minhas amostras.

A Prof. Dra. Rosane da Silva San Gil e ao Dr. Leandro Bandeira Borré, pelas análises de RMN de ^{13}C .

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

Ao grupo LAMIR/UFPR, pela disponibilização dos equipamentos, orientação e ajuda na realização das análises de TG/DTG.

Aos técnicos de laboratório da UFPR, Thiago e Grazielli, pela amizade, acessibilidade e disponibilidade na realização das análises de Espectroscopia Raman e Infravermelho.

Quero também agradecer ao seu Rubens, guarda-noturno do departamento, que sempre zelou por mim nas frias noites em que permanecia no laboratório.

Aos amigos do laboratório LABPPAM, Estela, Marta, Juliana, Naná, Ademar, Laiéli, Rayta, Amanda e Jeniffer. Nesses quatro anos foram verdadeiros companheiros, estiveram ao meu lado, sempre ajudando e incentivando. Com certeza nossa amizade perdurará pelo resto da vida.

Aos amigos do Departamento, Ana Cursino, Jaqueline Pazinato, Roger Borges, meu fiel companheiro de viagem, Cristiane Kalinke e Paulo Roberto Oliveira, pelo incentivo, apoio e ajuda em diferentes momentos no desenvolvimento do trabalho. E também pelos valiosos momentos de descontração.

Em especial, quero agradecer a Priscila Ferrari, uma das minhas maiores aquisições neste doutorado. Amiga verdadeira, pessoa honesta e honrada. Vou sentir muito sua falta minha amiga!

Não poderia deixar de registrar um agradecimento especial à ciumenta amiga e irmã de coração, Patricia Appelt. Nossos destinos se cruzaram e continuam se cruzando a todo instante, e assim espero que continue, até velhinhas, sempre ao seu lado.

À minha família, tios, primos, avós, minha irmã Ale, que torcem, apoiam e sempre garantem um bom churrasco a cada retorno. E aqui ainda incluo, como parte da minha família, minha cachorra Kali, que mesmo passando meses sem me ver, sempre me recebeu com muito carinho.

Aos meus amigos de Pato Branco, os quais, mesmo distantes, sempre estiveram presentes, me incentivando, apoiando e me esperando com um forte abraço.

Obrigada a todos aqueles, inclusive não citados, que contribuíram, incentivaram ou participaram de alguma forma para a realização deste trabalho.

*“...Nas garras cruéis da circunstância
Eu não tremo ou me desespero
Sob os duros golpes do destino
Minha cabeça sangra, mas não se curva*

*Não importa quão estreito é o portão
Não importa o tamanho do castigo
Eu sou o dono do meu destino
Eu sou o capitão da minha alma...”*

(William Ernest Henley)

RESUMO

A principal utilização de carvão vegetal no Brasil é destinada à indústria siderúrgica. A resistência mecânica é uma característica de suma importância e está relacionada à friabilidade do carvão. A diminuição do tamanho médio das partículas do carvão pode interferir na permeabilidade da carga dentro do alto-forno, impedindo a passagem dos gases redutores e de descarga das reações envolvidas no processo de obtenção do ferro gusa. Desse modo, esses “finos de carvão” são rejeitados pela indústria siderúrgica. Trabalhos de pesquisa recentes têm avaliado o uso de carvão de origem vegetal como condicionador de solos, com o objetivo de aumentar os teores de matéria orgânica e a capacidade de troca de cátions (CTC) do solo. A possibilidade de se usar o carvão como condicionador de solos surgiu ao se observar as Terras Pretas de Índio (TPI) amazônicas, que apresentam propriedades físicas e químicas que lhes confere fertilidade notoriamente superior à grande maioria dos solos típicos da região. Porém, carvões geralmente são reportados como materiais pouco reativos (inertes). A alteração da superfície do carvão via oxidação química pode aumentar a retenção de íons metálicos. Assim, a superfície dos finos de carvão vegetal foi modificada com quatro diferentes agentes oxidantes, destacando-se: o processo de oxidação/nitração com ácido nítrico (HNO_3) e mistura sulfonítrica ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), o processo catalítico $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ e tratamento eletro-oxidativo. A avaliação da complexação das partículas de carvão obtidas foi testada utilizando-se como íons sonda, Cu^{2+} (ácido de dureza intermediária) e VO^{2+} (ácido duro). Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X, métodos térmicos e espectroscópicos. Os resultados de FTIR, espectroscopia Raman e RMN de ^{13}C apontaram a formação de um material constituído de estruturas aromáticas condensadas com grupos carboxílicos ligados, além de grupos funcionais contendo nitrogênio, incorporados pelos tratamentos com HNO_3 e $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, o que lhes confere uma estrutura recalcitrante, além de reativa, tais propriedades foram corroboradas pela análise elementar e termogravimétrica. Os parâmetros de EPR indicaram que o metal VO^{2+} está em ambiente de simetria C_{4v} , coordenado a ligantes oxigenados no plano equatorial. Os complexos de Cu^{2+} apresentaram simetria axial também coordenados a átomos de oxigênio, os valores de $g_x = g_y$, $A_x = A_y$ e $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$ sugerem distorções para simetrias planar quadrada ou tetraédrica.

ABSTRACT

The main use of charcoal in Brazil is destined to the steel industry. The mechanical resistance of this material is a feature of paramount importance and it is related to its friability. The decrease in the average size of the coal, can affect the permeability of the charge within the blast furnace, preventing the passage of reduced and discharge gases of reactions involved in the process of obtaining pig iron. Therefore, these "charcoal fines" are not suitable for the steel industry. Therewith, recent research works have evaluated the use of coal from vegetal origin as soil conditioner, with the aim of increasing soil organic matter content and cation exchange capacity (CEC) of the soil. The possibility of using coal as a soil conditioner arose from observing the Anthropogenic Dark Earth (ADE), with physical and chemical properties that confers a higher markedly fertility than most of the typical soils of the region. However, charcoals are generally reported as slightly reactive materials (inert), but the modification of the carbon surface via chemical oxidation may increase the retention of metal ions and its reactivity. Thus, the surface of charcoal fines was modified with four different oxidizing agents, namely: the process of oxidation/nitration with nitric acid (HNO_3) and sulfonitric blend ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), the $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ catalytic process and electro-oxidative treatment. The oxidized charcoals were loaded with VO^{2+} (hard acid) and Cu^{2+} (intermediate hardness acid) to evaluate the complexation of obtained charcoal particles and investigate the chemical bonds formed. The materials were characterized by X-ray diffraction, thermal and spectroscopic methods. The results of FTIR, Raman spectroscopy and ^{13}C NMR indicated the formation of a material composed of condensed aromatic structures with carboxyl groups bonded, besides nitrogen-containing functional groups incorporated by treatments with $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ and HNO_3 , which gives them a recalcitrant structure as well as reactive, such properties were enhanced by the elemental and thermogravimetric analysis. The EPR parameters of the metal showed that VO^{2+} is in C_{4v} symmetry environment, coordinated to oxygen binding in the equatorial plane. Complexes of Cu^{2+} showed axial symmetry also coordinated to oxygen atoms, the values of $g_x = g_y$, $A_x = A_y$ and $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$ suggest distortion to square planar or tetrahedral symmetries.

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Conjunto de fornos do tipo “rabo-quente” | 10 |
| Figura 2. Distribuição percentual da geração total de resíduos sólidos da indústria siderúrgica. | 12 |
| Figura 3. (A) Terra Preta de Índio e (B) Solo da região Amazônica. | 15 |
| Figura 4. Mudança estrutural do biocarvão com o aumento da temperatura. | 20 |
| Figura 5. Grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão. | 25 |
| Figura 6. Possíveis formas de ligação biocarvão – metal. | 25 |
| Figura 7. Esquematização do biocarvão com estrutura interna inerte e estrutura periférica funcionalizada (A) retendo água e (B) estruturando o solo. | 28 |
| Figura 8. Esquema de funcionalização dos finos de carvão vegetal utilizando-se solução de HNO_3 | 31 |
| Figura 9. Esquema de funcionalização dos finos de carvão vegetal utilizando-se solução $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ | 32 |
| Figura 10. Esquema de funcionalização dos finos de carvão vegetal utilizando-se processo catalítico $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ | 34 |
| Figura 11. Representação esquemática do sistema usado para eletro-oxidação das suspensões de finos de carvão vegetal. | 35 |
| Figura 12. Esquema de obtenção de grupos amino ($-\text{NH}_2$) a partir da redução dos grupos nitro ($-\text{NO}_2$) das amostras nitradas (N) e (MSN). | 37 |
| Figura 13. Estrutura molecular do azul de metileno. | 37 |
| Figura 14. (A) Espectros de diferentes soluções de AM para determinação das absorvâncias em $\lambda_m = 655 \text{ nm}$ utilizadas na construção da curva. (B) Curva analítica construída para cálculo da concentração do AM remanescente. | 38 |
| Figura 15. (A) Espectros de FTIR das amostras controle (CV), tratadas com HNO_3 (N); (B) com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN); (C) com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (D) eletro-oxidadas (ele). | 42 |
| Figura 16. (A) Espectros de DRIFT das amostras controle (CV), tratadas com HNO_3 (N); (B) com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN); (C) com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (D) eletro-oxidadas (ele). | 45 |
| Figura 17. (A) Diagrama de Van Krevelen obtido a partir da composição elementar das amostras controle (CV), tratados com HNO_3 (N) e (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN). | 48 |
| Figura 18. (A) Diagrama de Van Krevelen obtido a partir da composição elementar das amostras controle (CV), tratados com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (B) eletro-oxidadas (ele). | 50 |
| Figura 19. Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos para as amostras controle (CV) e tratadas com HNO_3 (N). | 51 |
| Figura 20. Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos para as amostras controle (CV) e tratadas com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (MSN). | 51 |
| Figura 21. Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos para as amostras controle (CV) e tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se). | 52 |
| Figura 22. Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos para as amostras controle (CV) e eletro-oxidadas (ele). | 52 |
| Figura 23. (A) Espectros Raman das amostras controle (CV) e tratadas com HNO_3 (N); (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN); (C) tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (D) eletro-oxidadas (ele). | 54 |
| Figura 24. Exemplo do procedimento de ajuste das curvas Lorentzianas das bandas D e G. | 55 |

| | |
|--|----|
| Figura 25. Relação entre as intensidades das áreas integradas das bandas D e G (I_D/I_G) com a largura total a meia altura da banda G (W_G) das amostras controle (CV) e tratadas com HNO_3 (N)..... | 56 |
| Figura 26. Relação entre as intensidades das áreas integradas das bandas D e G (I_D/I_G) com a largura total a meia altura da banda G (W_G) das amostras controle (CV) e tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN). | 57 |
| Figura 27. Relação entre as intensidades das áreas integradas das bandas D e G (I_D/I_G) com a largura total a meia altura da banda G (W_G) das amostras controle (CV) e tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se)..... | 58 |
| Figura 28. Relação entre as intensidades das áreas integradas das bandas D e G (I_D/I_G) com a largura total a meia altura da banda G (W_G) das amostras controle (CV) e eletro-oxidadas (ele). | 59 |
| Figura 29. (A) Perfis de difração de raios X da amostra controle (CV), tratadas com HNO_3 (N); (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN); (C) tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (D) eletro-oxidadas. | 60 |
| Figura 30. (A) Curvas TG e DTG das amostras controle (CV), tratadas com HNO_3 (N); (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN); (C) tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (D) eletro-oxidadas (ele). | 63 |
| Figura 31. (A) Espectros de EPR das amostras controle (CV), tratadas com HNO_3 (N); (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN); (C) tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (D) eletro-oxidadas (ele) com varredura de campo de 500 mT a temperatura ambiente (~ 300 K). | 65 |
| Figura 32. (A) Gráficos dos valores de densidade de spins (spins g^{-1}) das amostras controle (CV) e tratadas com HNO_3 (N); (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN); (C) tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (D) eletro-oxidadas. | 66 |
| Figura 33. (A) Valores de índice de AM para as amostras controle (CV) e (CA) e tratadas com HNO_3 (N); (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN); (C) tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (D) eletro-oxidadas (ele). | 67 |
| Figura 34. (A) Isotermas de adsorção e dessorção de $\text{N}_{2(g)}$ das amostras controle (CV), N1 e N9; (B) MSN1 e MSN6 e (C) Se40 e eleN. | 69 |
| Figura 35. (A) Espectros de FTIR das amostras tratadas com HNO_3 (N) e (B) posteriormente submetidas ao processo de redução (RN); (C) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN) e (D) posteriormente submetidas ao processo redução (RMSN). | 71 |
| Figura 36. (A) Espectros de EPR das amostras tratadas com HNO_3 (N) posteriormente submetidas ao processo de redução (RN); (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN) e posteriormente submetidas ao processo redução (RMSN) com varredura de campo de 500 mT a 77 K. | 73 |
| Figura 37. Espectro de EPR da amostra controle (CV) submetida ao processo de complexação com íons Cu^{2+} (CVCu) com varredura de campo de 200 mT a 77 K. | 76 |
| Figura 38. Espectros de EPR experimental NCu (em preto) e simulado SI NCu (em azul) das amostras tratadas com HNO_3 (N) com varredura de campo de 200 mT a 77 K..... | 77 |
| Figura 39. Espectros de EPR experimental MSNCu (em preto) e simulado SI MSNCu (em azul) das amostras tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN) com varredura de campo de 200 mT a 77 K. | 77 |
| Figura 40. Espectros de EPR experimental SeCu (em preto) e simulado SI SeCu (em azul) das amostras tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) com varredura de campo de 200 mT a 77 K. | 78 |
| Figura 41. Espectros de EPR experimental eleCu (em preto) e simulado SI eleCu (em azul) das amostras eletro-oxidadas (ele) com varredura de campo de 200 mT a 77 K. ... | 78 |

| | |
|---|-----|
| Figura 42. Diagrama de níveis de energia para o íon $\text{Cu}^{2+} d^9$ em vários campos ligantes. | 81 |
| Figura 43. (A) Espectros de DRUV-Vis em segunda derivada da função Kubelka-Munk dos complexos de Cu^{2+} das amostras tratadas NCu e (B) MSNCu. | 81 |
| Figura 44. Espectro de EPR da amostra controle (CV) submetida ao processo de complexação com íons VO^{2+} (CVVO) com varredura de campo de 270 mT a 77 K. | 83 |
| Figura 45. Espectros de EPR experimental NVO (em preto) e simulado SI NVO (em verde) das amostras tratadas com HNO_3 (N) com varredura de campo de 270 mT a 77 K. | 84 |
| Figura 46. Espectros de EPR experimental MSNVO (em preto) e simulado SI MSNVO (em verde) das amostras tratadas com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (MSN) com varredura de campo de 270 mT a 77 K. | 85 |
| Figura 47. Espectros de EPR experimental SeVO (em preto) e simulado SI SeVO (em verde) das amostras tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) com varredura de campo de 270 mT a 77 K. | 85 |
| Figura 48. Espectros de EPR experimental eleVO (em preto) e simulado SI eleVO (em verde) das amostras eletro-oxidadas (ele) com varredura de campo de 270 mT a 77 K. | 86 |
| Figura 49. Correlação entre os valores de Aiso e giso e o ambiente ligante do vanádio (IV). | 88 |
| Figura 50. (A) Espectros de DRUV-Vis em segunda derivada da função Kubelka-Munk dos complexos de VO^{2+} das amostras tratadas NVO e (B) MSNVO. | 90 |
| Figura 51. Espectros de EPR experimental RMSNCu (em preto) e simulado SI RMSNCu (em verde) das amostras nitradas/reduzidas (RMSN) com varredura de campo de 200 mT a 77 K. | 91 |
| Figura 52. Espectros de EPR experimental RNVO (em preto) e simulado SI RNVO (em azul) das amostras nitradas/reduzidas (RN) com varredura de campo de 270 mT a 77 K. | 93 |
| Figura 53. Espectros de EPR experimental RMSNVO (em preto) e simulado SI RMSNVO (em azul) das amostras nitradas/reduzidas (RMSN) com varredura de campo de 270 mT a 77 K. | 94 |
| Figura 54. (A) Espectros de DRUV-Vis em segunda derivada da função Kubelka-Munk dos complexos de VO^{2+} das amostras tratadas RNVO e (B) RMSNVO. | 96 |
| Figura 55. Espectro de EPR da amostra CV analisada na região de radicais livres orgânicos (RLO) ($g \sim 2,0$) a temperatura ambiente (~ 300 K). | 116 |
| Figura 56. Tipos de isotermas de adsorção. | 119 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1. Classificação dos ácidos duros e moles de Pearson. | 26 |
| Tabela 2. Análise elementar das amostras tratadas com HNO ₃ (N)..... | 46 |
| Tabela 3. Análise elementar das amostras tratadas com H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (MSN). | 47 |
| Tabela 4. Análise elementar das amostras tratadas com SeO ₂ /H ₂ O ₂ (Se)..... | 49 |
| Tabela 5. Análise elementar das amostras eletro-oxidadas (ele)..... | 49 |
| Tabela 6. Relação H/C e resultados experimentais Raman das amostras controle (CV) e tratadas com HNO ₃ (N). | 55 |
| Tabela 7. Relação H/C e resultados experimentais Raman das amostras controle (CV) e tratadas com H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (MSN)..... | 57 |
| Tabela 8. Relação H/C e resultados experimentais Raman das amostras controle (CV) e tratadas com SeO ₂ /H ₂ O ₂ (Se). | 58 |
| Tabela 9. Relação H/C e resultados experimentais Raman das amostras controle (CV) e eletro-oxidadas (ele). | 59 |
| Tabela 10. Características termogravimétricas das amostras controle (CV) e tratadas com os diferentes agentes oxidantes. | 63 |
| Tabela 11. Características texturais de adsorção/dessorção de N _{2(g)} das amostras controle (CV) e tratadas (N), (MSN), (Se) e (ele). | 70 |
| Tabela 12. Áreas calculadas a partir dos espectros de FTIR das amostras tratadas com HNO ₃ (N) e posteriormente submetidas ao processo redução (RN)..... | 72 |
| Tabela 13. Áreas calculadas a partir dos espectros de FTIR das amostras tratadas com H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (MSN) e posteriormente submetidas ao processo redução (RMSN)..... | 72 |
| Tabela 14. Parâmetros de EPR das amostras tratadas HNO ₃ (N) e posteriormente submetidas ao processo redução (RN)..... | 74 |
| Tabela 15. Parâmetros de EPR das amostras tratadas H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (MSN) e posteriormente submetidas ao processo redução (RMSN). | 74 |
| Tabela 16. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação NCu..... | 79 |
| Tabela 17. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação MSNCu..... | 79 |
| Tabela 18. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação SeCu. | 80 |
| Tabela 19. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação eleCu..... | 80 |
| Tabela 20. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação NVO. | 86 |
| Tabela 21. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação MSNVO..... | 87 |
| Tabela 22. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação SeVO. | 87 |
| Tabela 23. Valores calculados para os parâmetros ligantes dos complexos eleVO..... | 87 |
| Tabela 24. Valores calculados para os parâmetros ligantes dos átomos de vanádio nos complexos NVO..... | 88 |
| Tabela 25. Valores calculados para os parâmetros ligantes dos complexos MSNVO..... | 89 |
| Tabela 26. Valores calculados para os parâmetros ligantes dos complexos SeVO. | 89 |
| Tabela 27. Valores calculados para os parâmetros ligantes dos complexos eleVO..... | 89 |
| Tabela 28. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação RMSNCu. | 92 |
| Tabela 29. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação RNVO..... | 95 |
| Tabela 30. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação RMSNVO. | 95 |
| Tabela 31. Valores calculados para os parâmetros ligantes dos complexos RNVO. | 95 |
| Tabela 32. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação RMSNVO. | 96 |
| Tabela 33. Parâmetros de EPR das amostras controle (CV) e tratadas com HNO ₃ (N). | 117 |
| Tabela 34. Parâmetros de EPR das amostras controle (CV) e tratadas com H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (MSN). | 117 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 35. Parâmetros de EPR das amostras controle (CV) e tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se)..... | 117 |
| Tabela 36. Parâmetros de EPR das amostras controle (CV) e eletro-oxidas (ele)..... | 118 |
| Tabela 37. Classificação dos poros segundo seu diâmetro. | 120 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de metileno

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AHTP – Ácidos húmicos de terras pretas brasileiras

BET – Brunauer-Emmett-Teller

CEPIC – European Council of Chemical Manufacturers' Federations

CP/MAS – Polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico

CTC – Capacidade de troca catiônica

CA – Carvão ativado

CV – Carvão vegetal

D – Diâmetro médio de poros

DRX – Difração de raios X

DRIFT – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Difusa

DTG – Análise termogravimétrica diferencial

ele – Eletro-oxidação

EPR – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância

FWHM – Largura total a meia altura

GEE – Gases de efeito estufa

g – Fator de proporcionalidade que depende da posição de elétrons desemparelhados

g_e – Fator g do elétron livre (2,0023)

HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

KM – Kubelka-Munk

MDL – Mecanismo de desenvolvimento limpo

MSN – Mistura sulfonítrica

MOS – Matéria orgânica do solo

N – Tratamento com ácido nítrico

NBR – Norma Brasileira

pH – potencial hidrogeniônico

PPI – Perda de massa por ignição

RLO – Radical livre orgânico

RMN – Ressonância magnética nuclear

RN – Reduzidas nitradas do tratamento N

RNMSN – Reduzidas nitradas do tratamento MSN

Se – Tratamento com dióxido de selênio

S_{BET} – Área superficial

TG – Termogravimetria

TPI – Terra Preta de Índios

UV- Vis – Espectroscopia no Ultravioleta – Visível por Refletância Difusa

V_p – Volume de poros

W_D – Largura total a meia altura da banda D

W_G – Largura total a meia altura da banda G

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 4 |
| 2.1. Objetivos Gerais..... | 4 |
| 2.2. Objetivos Específicos | 4 |
| 3. REVISÃO DE LITERATURA | 5 |
| 3.1. Carvão Vegetal..... | 5 |
| 3.2. Carvão Vegetal na Siderurgia..... | 7 |
| 3.3. Aspectos ambientais relacionados à Siderurgia | 9 |
| 3.4. Mercado de Carbono no Setor Siderúrgico..... | 13 |
| 3.5. Carvão Vegetal no Solo..... | 14 |
| 3.6. As Terras Pretas de Índio (TPI) | 14 |
| 3.7. Biocarvão, <i>Biochar</i> ou Carbono Pirogênico | 17 |
| 3.7.1. Aplicações do Biocarvão..... | 21 |
| 3.7.1.1. Biocarvão como Sequestrador de Carbono | 21 |
| 3.7.1.2. Biocarvão como Condicionador do Solo | 22 |
| 3.7.1.2.1. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)..... | 23 |
| 3.7.1.2.2. Grupos funcionais do biocarvão e suas interações | 24 |
| 3.7.1.2.3. Proliferação de Micro-organismos..... | 27 |
| 3.7.1.3. Biocarvão Retendo Água e Nutrientes..... | 27 |
| 3.7.1.4. Biocarvão como Adsorvente de Poluentes | 29 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 31 |
| 4.1. Preparo da Matéria-prima..... | 31 |
| 4.2. Rotas de Funcionalização | 31 |
| 4.2.1. Oxidação/Nitração com Ácido Nítrico (N) | 31 |
| 4.2.2. Oxidação/Nitração com Mistura Sulfonítrica (MSN) | 32 |
| 4.2.3. Oxidação a partir do processo catalítico $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se)..... | 34 |
| 4.2.4. Eletro-oxidação (ele)..... | 35 |
| 4.3. Obtenção de grupos amina ($-\text{NH}_2$) por Redução dos grupos nitro ($-\text{NO}_2$) | 36 |
| 4.4. Ensaio de Adsorção de Azul de Metileno (AM)..... | 37 |
| 4.5. Estudo dos carvões funcionalizados por complexação com VO^{2+} e Cu^{2+} | 38 |
| 4.6. Métodos de Caracterização..... | 39 |
| 4.6.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e por Reflectância Difusa (DRIFT)..... | 39 |
| 4.6.2. Análise Elementar..... | 39 |
| 4.6.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 4.6.4. Espectroscopia Raman | 40 |
| 4.6.5. Difração de Raios X (DRX) | 40 |
| 4.6.6. Análise Térmica (TG/DTG) | 40 |
| 4.6.7. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) | 40 |
| 4.6.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Ultravioleta – Visível (DRUV-Vis) | 41 |
| 4.6.9. Medida de Área Superficial – Método BET | 41 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 5.1. Rotas de Funcionalização | 42 |
| 5.1.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) | 42 |
| 5.1.2. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Reflectância Difusa (DRIFT) | 44 |
| 5.1.3. Análise Elementar | 45 |
| 5.1.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | 50 |
| 5.1.5. Espectroscopia Raman | 53 |
| 5.1.6. Difração de Raios X (DRX) | 60 |
| 5.1.7. Análise Térmica (TG/DTG) | 61 |
| 5.1.8. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) | 64 |
| 5.1.9. Ensaio de adsorção de azul de metileno (AM) | 67 |
| 5.1.10. Medida de área superficial – Método BET | 68 |
| 5.2. Obtenção de grupos amina ($-NH_2$) por redução dos grupos nitro ($-NO_2$) | 70 |
| 5.2.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) | 70 |
| 5.2.2. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) | 73 |
| 5.3. Avaliação da Complexação das Amostras Funcionalizadas | 75 |
| 5.3.1. Íon sonda Cu^{2+} | 75 |
| 5.3.1.1. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) | 75 |
| 5.3.1.2. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Ultravioleta – Visível (DRUV-Vis) | 80 |
| 5.3.2. Íon sonda VO^{2+} | 82 |
| 5.3.2.1. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) | 82 |
| 5.3.2.2. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Ultravioleta – Visível (DRUV-Vis) | 89 |
| 5.4. Avaliação da Complexação das Amostras Nitradas/Reduzidas | 91 |
| 5.4.1. Íon sonda Cu^{2+} | 91 |
| 5.4.1.1. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) | 91 |
| 5.4.2. Íon sonda VO^{2+} | 93 |

| | |
|---|------------|
| 5.4.2.1. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)..... | 93 |
| 5.4.2.2. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Ultravioleta – Visível (DRUV-Vis) | 96 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 98 |
| REFERÊNCIAS | 100 |
| ANEXO I..... | 116 |
| ANEXO II..... | 117 |
| ANEXO III..... | 119 |
| ANEXO IV | 121 |

1. INTRODUÇÃO

No final do século XX, verificou-se um acelerado crescimento da população associado ao rápido desenvolvimento tecnológico. Porém, este intenso desenvolvimento desencadeou um fator secundário, a poluição, a qual tem atraído a atenção e atuação de entidades pesquisadoras e protetoras do meio ambiente.

O setor siderúrgico está entre uma das atividades econômicas que mais poluem o meio ambiente. Esse fato se deve à alta produtividade e ao baixo nível de tecnologia, principalmente relativo a cuidados ambientais empregados nos processos. Apesar desse ponto negativo, o setor siderúrgico está entre os que mais originam benefícios à sociedade, através de empregos gerados em toda sua cadeia produtiva e impostos arrecadados.

A siderurgia brasileira está entre as maiores do mundo em volume de produção e qualidade de produtos. O Brasil terminou 2013 como o nono maior produtor de aço no mundo, com volume de 34,2 milhões de toneladas produzidas (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2014).

O Brasil possui o maior e mais tecnológico parque siderúrgico a carvão vegetal do mundo. Internacionalmente, o uso do carvão derivado da madeira foi difundido somente na fase denominada pré-capitalista da siderurgia, sendo logo substituído pelo carvão mineral. Entretanto, mesmo depois da introdução de grandes plantas siderúrgicas movidas a carvão mineral no país, a partir de meados da década de 1940, conservou-se aquele segmento do setor movido a carvão vegetal (GOMES, 1983). Atualmente, de todo o carvão vegetal produzido no Brasil, 85 % é usado para a produção de ferro gusa e aço, o restante é usado em residências ou estabelecimentos comerciais (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2014).

O segmento siderúrgico a carvão vegetal é de baixa produção, mas é de fundamental importância, pois de um modo geral, tem como consequência uma série de vantagens para o país, destacando-se o fato de constituir uma fonte energética renovável, além de uma alternativa fundamental, dada a má qualidade do carvão mineral nacional, devido ao alto conteúdo de impurezas (teor de cinzas e de enxofre) (SAMPAIO, 1990).

Nos últimos anos, as empresas siderúrgicas começaram a pensar com mais ênfase na sua responsabilidade ambiental e no mercado de crédito de carbono, pois para os países em desenvolvimento como o Brasil, os projetos de mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL), promovem a geração dos créditos de carbono, que possibilitam a entrada de divisas para o país, atraindo investidores dos países industrializados que necessitam alcançar suas metas de redução de carbono (MACEDO & CORTEZ, 2005; MACHADO, 2009).

Apesar das vantagens, o alto índice de geração de finos (moinha) é um problema neste setor, devido à alta friabilidade do carvão vegetal. Estes finos de carvão, por estarem abaixo da granulometria adequada para o bom funcionamento do alto forno, não podem ser utilizados no processo siderúrgico (OLIVEIRA, 1988).

Trabalhos de pesquisa recentes, brasileiros e estrangeiros, têm avaliado o uso de carvão de origem vegetal como condicionador de solos, com o objetivo de aumentar os teores de matéria orgânica e a capacidade de troca de cátions (CTC) do solo. Além de melhorar a eficiência no uso de fertilizantes, promover o crescimento de micro-organismos benéficos ao crescimento vegetal, entre outras características agronomicamente desejáveis.

A possibilidade de se usar o carvão como condicionador de solos surgiu ao se observar que certas características químicas das Terras Pretas de Índio (TPI) amazônicas, como maiores teores de matéria orgânica do solo, nitrogênio, fósforo, cálcio e potássio, capacidade de retenção de nutrientes (CTC potencial) e valores mais altos de pH, devem-se à presença na fração orgânica destes solos, de grandes quantidades de carvão, também chamado de carbono pirogênico ou, na literatura internacional, “*biochar*” (COSTA & KERN, 1999; BENITES et al., 2005; TORRES et al., 2005; LEHMANN et al., 2009; NOVOTNY et al., 2009).

Nos últimos anos, o termo “biocarvão” vem obtendo destaque no meio científico. Este termo é designado para o produto sólido obtido a partir da pirólise de materiais lignocelulósicos com o objetivo de concentrar carbono numa forma mais resistente à degradação, para ser aplicado ao solo de forma intencional, visando obter estoque de carbono no solo e benefícios agrícolas e florestais (melhoria das características químicas, físicas e biológicas do solo) (COSTA & KERN, 1999; BENITES et al., 2005; TORRES et al., 2005; LEHMANN et al., 2009).

O carvão, quando incorporado ao solo, demonstra notável resistência à decomposição (carbono estável), devido a características químicas intrínsecas, como a presença de grupos funcionais fenólicos, que permitem sua permanência no solo por períodos relativamente longos de tempo, ao contrário de outros materiais orgânicos cuja persistência no solo depende da proteção conferida pelas partículas minerais ou pela continuidade da aplicação (NOVOTNY et al., 2009).

Assim, o estudo da matéria orgânica do solo (MOS) do biocarvão possibilitou a definição de um eficiente modelo. Verificou-se que este material é composto de estruturas aromáticas condensadas funcionalizadas com grupos carboxílicos, o que lhes confere uma estrutura recalcitrante, além de reativa. Conhecendo-se a estrutura e propriedades do biocarvão, pode-se buscar materiais e técnicas que visem reproduzir esse modelo (NOVOTNY et al., 2009).

Vários trabalhos descritos na literatura relatam a introdução de grupos oxigenados na superfície do carvão, através da oxidação com ácidos inorgânicos, como por exemplo, o ácido nítrico (MANGRICH & VUGMAN, 1990; PIOTR et al., 2008; ADRIÁN et al., 2009; JARAMILLO et al., 2009). Esses grupos oxigenados formam centros adsorventes para moléculas de água, aumentando assim, o caráter hidrofílico do carvão, e ainda, podem dar origem a sítios ácidos ou básicos na superfície do material carbonoso. A concentração dos grupos introduzidos e a força ácida ou básica dos mesmos determinam a carga e a natureza ácido-base desses materiais (BRENNAN et al., 2001). Além disso, esses grupos oxigenados periféricos contribuem para o aumento da capacidade de complexação de íons metálicos do material (MANGRICH & VUGMAN, 1990; MERCÊ et al., 2005).

Uma das propriedades importantes da MOS é a capacidade desta de formar complexos e quelatos com íons metálicos do solo, tanto nutrientes, quanto tóxicos, podendo até mesmo controlar sua disponibilidade para as plantas (POHLMAN & McCOLL, 1988; GERKE, 1992). O alto conteúdo de matéria orgânica nos solos gera uma complexa influência no comportamento dos elementos traço, podendo tanto fixá-los quanto mobilizá-los pela formação de complexos organometálicos. Praticamente todos os aspectos da química e da reatividade de elementos traços no solo estão relacionados à formação de complexos estáveis com substâncias orgânicas (POHLMAN & McCOLL, 1988).

Estudos apontam que a aplicação de biocarvão na agricultura tem proporcionado resultados positivos, principalmente no que se refere à rentabilidade agrícola, gestão da poluição, restauração dos solos degradados, sequestro de carbono da atmosfera, redução da acidez do solo, melhoria da capacidade de troca catiônica dos solos, retenção de água, e ainda, benefícios no habitat dos micro-organismos dos solos (CUNHA, 2005).

Dessa forma, o projeto de pesquisa proposto nesta tese visou complementar o processo de aproveitamento de resíduos industriais, utilizando-se os finos de carvão vegetal de carvoarias produtoras de material siderúrgico, para reproduzir o modelo de “*biochar*” reportado pela literatura. Para tal, estudaram-se diferentes métodos de oxidação/funcionalização de finos de carvão vegetal. Além disso, verificou-se a capacidade do material de formar quelatos com íons metálicos do solo, com a utilização de íons sonda de Cu^{2+} (ácido de dureza intermediária), VO^{2+} (ácidos duros) de Pearson (PEARSON, 1963; ANGELO et al., 2014).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

- Determinar as melhores condições de oxidação/funcionalização dos finos de carvão vegetal (resíduos de carvoarias produtoras de material para as indústrias siderúrgicas) para a produção de um material semelhante ao biocarvão.

2.2. Objetivos Específicos

- Modificar a superfície dos finos de carvão vegetal com diferentes agentes de funcionalização, destacando-se:
 - ✓ O processo de oxidação/nitração com ácido nítrico (HNO_3) para a produção de grupos nitro, éster nitrado ou N-nitro compostos, em especial, nitroaminas na molécula orgânica;
 - ✓ A utilização de misturas sulfonítricas ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) em diferentes proporções também para a oxidação e geração de N-nitro compostos;
 - ✓ O uso de dióxido de selênio (SeO_2) em quantidades catalíticas nos processos de oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio aquoso, em diferentes proporções nas reações para funcionalização controlada;
 - ✓ Processo de eletro-oxidação com diferentes soluções ácidas.
- Caracterização dos carvões funcionalizados por difração de raios X, métodos térmicos e espectroscópicos.
- Verificação do tipo de funcionalização das partículas de carvão obtidas, por complexação com Cu^{2+} (ácido de dureza intermediária) e VO^{2+} (ácido duro).

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Carvão Vegetal

A produção de carvão vegetal é o mais antigo processo de transformação química para a utilização da madeira. Carvões geralmente são reportados como materiais pouco reativos (inertes), hidrofóbicos e, geralmente de elevada área superficial ($200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ - $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), contendo 85 - 95 % de carbono (KISHIMOTO & SUGIRA, 1985). Segundo Gomes & Oliveira (1982), o carvão vegetal pode ser definido como um resíduo sólido que se obtém da carbonização ou pirólise da madeira. Nesse processo, a madeira é queimada ou aquecida numa atmosfera restrita de ar, e decompostos a água, compostos voláteis, frações de compostos orgânicos, e outros, com um mínimo de combustão, devido a pouca quantidade de oxigênio.

Uma das principais características químicas da madeira e que mantém uma grande influência sobre as características físicas e químicas do carvão vegetal é o seu teor de lignina. Em 1980, Brito & Barrichelo, detectaram uma correlação positiva entre os teores de lignina de madeiras de espécies de eucalipto com o rendimento gravimétrico e com o teor de carbono fixo do carvão vegetal. Segundo estes autores, a lignina é mais resistente à decomposição térmica, quando comparada à celulose e às hemiceluloses, em função, sobretudo, da sua estrutura físico-química extremamente complexa. O comportamento da madeira, perante o processo de carbonização, representa o somatório do comportamento de cada um dos seus principais componentes. Quando a madeira é submetida à ação do calor, ao atingir temperaturas em torno de 150°C , inicia-se um processo de decomposição, no qual todos os seus componentes são extensivamente alterados. Em temperaturas acima de 150°C ocorre a destruição gradativa dos seus componentes, gerando vários produtos, dentre os quais, o carvão vegetal (GOMES & OLIVEIRA, 1982).

Entretanto, a reatividade e a hidrofobicidade dos carvões dependem, assim como sua estrutura, do material de origem e das condições de sua formação como, temperatura e tempo de queima, umidade do material vegetal, disponibilidade de oxigênio, entre outros (BIRD et al., 1999).

Para as carbonizações realizadas em um curto período de tempo e a temperaturas relativamente baixas (150°C), ocorre principalmente a secagem da madeira, pois a temperatura no interior do material ainda é baixa. Neste curto período de tempo, chamada fase A da carbonização, observa-se a presença de ácidos como o fórmico e o acético, além de gases efluentes constituídos de vapor d'água, e traços de dióxido de carbono (LeVAN & WINANDY, 1990).

Já a madeira úmida, faz com que parte da energia calorífica a ela aplicada seja utilizada na sua própria secagem. Em contrapartida, a água aumenta a condutividade

térmica da madeira, aumentando, conseqüentemente, o fluxo de calor pela região úmida. De 200 °C até 280 °C ocorre a fase B, na qual são produzidos gases semelhantes aos da fase A, havendo apenas uma moderação na quantidade de vapor d' água desprendido e na liberação de monóxido de carbono. As reações químicas descritas até então, são de natureza endotérmica, e os gases produzidos não são combustíveis, com exceção do CO. Numa segunda fase ocorre a quebra das hemiceluloses, a despolimerização da celulose nas regiões amorfas e a ruptura da lignina em blocos complexos. Ao mesmo tempo, a madeira sofre pequenas contrações e, surgem pequenas rachaduras em sua estrutura, conseqüentes da rápida expansão dos gases liberados. Nessa fase, a madeira começa a perder a sua aparência e estruturas originais, tornando-se cada vez mais enegrecida (KOLLMAN & COTE, 1968; GOMES & OLIVEIRA, 1982; OLIVEIRA, 1988).

A fase C inicia-se quando a temperatura ultrapassa os 280 °C. Neste ponto ocorre a pirólise propriamente dita. Agora as reações são exotérmicas e a decomposição térmica da madeira mantém-se apenas com a energia liberada da quebra das ligações das unidades básicas de celulose, hemiceluloses e lignina. A degradação térmica nesta faixa gera monóxido de carbono, metano, formaldeído, ácido fórmico, ácido acético, metanol e hidrogênio, diluídos com os produtos das fases A e B. Também são gerados alcatrões, constituídos por produtos líquidos com alto ponto de ebulição, que, nestas condições, são altamente inflamáveis. Estes produtos são levados para fora do corpo sólido pelos gases e vapores da pirólise. Por fim, a massa sólida resultante da pirólise, na fase C, é o que se denomina carvão vegetal (KOLLMAN & COTE, 1968; GOMES & OLIVEIRA et al., 1982; OLIVEIRA, 1988).

Durante a pirólise, as hemiceluloses, componentes menos estáveis à degradação térmica, devido à sua natureza amorfa, degrada-se em torno dos 250 °C, e finda este processo a temperaturas próximas de 325 °C. A maior parte do ácido acético produzido durante a pirólise é atribuída às hemiceluloses. O principal componente químico da madeira, a celulose, se decompõe em temperaturas entre 260 e 350 °C. Esta é responsável pela produção de grande parte dos voláteis inflamáveis (KOLLMAN & COTE, 1968; GOMES & OLIVEIRA et al., 1982; OLIVEIRA, 1988; LeVAN & WINANDY, 1990). A lignina, por sua vez, contribui, predominantemente, para a formação de um resíduo sólido rico em carbono. O mecanismo de reação de degradação térmica é pouco conhecido, dada a sua estrutura altamente complexa. Contudo, a literatura reporta que entre 150 °C e 300 °C ocorre a quebra das ligações éter e, próximo aos 300 °C, das ligações alifáticas e aromáticas. Sendo que, neste ponto, as cadeias alifáticas separam-se das cadeias aromáticas e, finalmente, entre 370 °C e 400 °C rompem-se as ligações carbono-carbono dos anéis aromáticos (LeVAN & WINANDY, 1990).

Outra importante característica do carvão vegetal é a resistência mecânica, que está relacionada à friabilidade do carvão. O carvão vegetal é por natureza um produto bastante frável (frágil, suscetível de se esfarelar), característica que é agravada pelas numerosas operações de manuseio e transporte. Carvões menos resistentes irão mais facilmente degradar-se, resultando na diminuição do seu tamanho médio, o que não é desejável (MACHADO, 2009). De acordo com Oliveira (1988), a geração do pó do carvão desde a fabricação até sua utilização é da ordem de 25 %, distribuídos da seguinte forma: nas carvoarias (3,7 %), carregamento e transporte (5,8 %), armazenamento (6,3 %) e peneiramento (9,4 %).

3.2. Carvão Vegetal na Siderurgia

O carvão vegetal sempre foi visto como uma matéria-prima de segunda categoria, de baixo custo, obtido a partir do desmatamento de florestas naturais. A escassez destas florestas e a baixa disponibilidade de fontes energéticas convencionais (petróleo e carvão mineral), fez com que o carvão vegetal passasse a ter papel importante como fonte de energia (OLIVEIRA et al., 1982).

O Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de carvão vegetal, devido principalmente ao desenvolvimento da indústria siderúrgica. A siderurgia a carvão vegetal no Brasil foi incrementada a partir do século XIX. A abundância do minério de ferro e a floresta natural nas proximidades das fábricas permitiram o seu desenvolvimento. Porém, esse crescimento ocorreu tardiamente, somente após três séculos do descobrimento, em função da coroa portuguesa não se interessar pelo desenvolvimento industrial de suas colônias, pois todo ferro necessário era comprado em outros países da Europa, principalmente da Inglaterra, que trocava os seus produtos industrializados pelo ouro do Brasil. Isso explica o porquê do atraso da implantação da siderurgia em nosso país (COSTA, 1978).

Contudo, a siderurgia a carvão vegetal continuou suas atividades em usinas de pequeno e médio porte, distribuídas por todo Brasil, principalmente nas regiões onde havia grandes jazidas de minério de ferro ou florestas, de onde poderiam extrair a madeira para produção de carvão vegetal, como no sudeste do país (COSTA, 1978).

Atualmente, de todo o carvão vegetal produzido no Brasil, 85 % é usado para a produção de ferro gusa e aço, principalmente por empresas independentes denominadas guseiras, que só produzem este tipo de produto siderúrgico. O restante é usado em residências ou estabelecimentos comerciais (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2014).

Em 2012, o consumo total de carvão vegetal pelas empresas associadas ao Instituto Aço Brasil foi de 1,5 milhão de toneladas. Oito estados respondem por 95 % da produção de carvão vegetal no país no ano de 2012. O estado de Mato Grosso do Sul foi

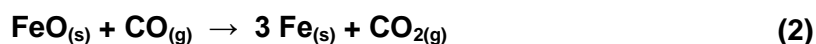
o principal produtor, com 359,3 mil toneladas, seguido do Maranhão, com 339,7 mil toneladas, de Minas Gerais, com 156,5 mil toneladas, e do Piauí, com 137,7 mil toneladas. Os outros quatro estados são a Bahia (115,3 mil toneladas), o Pará (73,5 mil toneladas), Goiás (52,04 mil toneladas) e Mato Grosso (51,3 mil toneladas) (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2014).

A escolha do agente termo redutor do óxido de ferro utilizado nos altos-fornos é realizada em função do preço, optando pelo que apresenta o menor custo. Por apresentar o preço mais baixo, o coque é o redutor mais difundido (subproduto do carvão mineral), obtido através do processo denominado de coqueificação, no qual o carvão mineral é submetido a altas temperaturas na ausência de oxigênio. Ao final do processo, o coque aparece na forma de um resíduo sólido e poroso. O coque é 19 % e 29,7 % mais barato em relação ao carvão vegetal proveniente do manejo florestal de mata nativa e de projetos de reflorestamento, respectivamente. Além disso, o preço do carvão vegetal proveniente de desmatamento e extração ilegal de florestas nativas é entre 10 % a 12 % mais baixo em relação ao carvão vegetal oriundo de florestas plantadas (COSTA, 2002).

Entretanto, o Brasil apresenta carência de carvão mineral coqueificável, e por este motivo, tem uma dependência permanente da importação de carvão (CARVALHO, 2005). Segundo o *World Coal Institute*, o Brasil participa com apenas 0,2 % na produção mundial de carvão mineral.

As reservas brasileiras de carvão mineral, localizadas principalmente nos três estados do sul, além de pouco expressivas, são de baixa qualidade. O ambiente em que foram formados os carvões brasileiros determinou suas características e possíveis aplicações nos dias de hoje. Os pântanos costeiros estavam sujeitos ao avanço de dunas litorâneas e da água do mar, rica em sais dissolvidos. Formou-se, assim, um carvão com alto teor de cinzas, de enxofre e ferro, disseminados na forma do mineral pirita. Tais características conferiram ao carvão brasileiro um alto conteúdo de impurezas (teor de cinzas em torno de 40 e 55 % e de enxofre geralmente entre 1 e 2,5 %, chegando a 6 %) e um baixo poder calorífico (normalmente entre 3000 e 4500 cal/g). Este fato dificulta tanto o seu aproveitamento como fonte de energia, como para fins siderúrgicos (BELOLLI et al., 2002).

Quanto à utilização de carvão vegetal, a resistência mecânica é uma característica de suma importância e está relacionada à friabilidade do carvão. A granulometria é um fator básico na permeabilidade da carga dentro do alto-forno, de modo que deve permitir a passagem dos gases redutores e os gases de descarga das reações envolvidas no processo de obtenção do ferro gusa, dadas nas reações 1 e 2 a seguir (OLIVEIRA et al., 1982):



Além da granulometria, outras características como a porosidade, o teor de cinzas e a umidade do carvão podem ser consideradas essenciais para um processo de redução eficaz. A porosidade do carvão está diretamente ligada a sua reatividade, sendo que porosidades elevadas favorecem a reação de oxidação e prejudicam a resistência mecânica. Deve-se, portanto, buscar uma relação que permita o trabalho com carvões de alta reatividade e boa resistência mecânica (OLIVEIRA et al., 1982). Carvões com altos teores de cinzas acarretam uma redução no índice de combustão do mesmo (ASSIS, 2006). Apesar disso, o carvão vegetal é o combustível e redutor mais puro (os baixos teores de enxofre melhoram a qualidade do ferro gusa e do aço produzido) e com menor teor de cinzas (inferior a 1 %) entre todos os energéticos sólidos usados para essa finalidade (CARNEIRO et al., 1997).

3.3. Aspectos ambientais relacionados à Siderurgia

A competitividade da siderurgia brasileira a carvão vegetal manifesta-se, sobretudo, no aspecto ambiental. Embora que, do ponto de vista ambiental a origem da madeira para a produção de carvão vegetal é preocupante, pois atualmente o Brasil não é capaz de suprir essa demanda apenas com as florestas plantadas, a forma mais indicada ambientalmente de obtenção da matéria-prima. Historicamente, era suprida pela madeira proveniente de desmatamento impulsionado, inicialmente, pela expansão agropecuária. Em 1980, 85,9 % da madeira eram obtidas a partir do desmatamento, enquanto em 2006 se reduziu para 49 %, resultante dos projetos de reflorestamento para obtenção de matéria-prima em Minas Gerais, estado com maior produção e consumo de carvão vegetal no país. Os projetos de reflorestamento são iniciativas de siderúrgicas, principalmente as guseiras, mesmo assim, muitas siderúrgicas adquirem carvão vegetal de terceiros, que geralmente utilizam carvão vegetal a partir dos desmatamentos (MANZONI & BARROS, 2011).

Outro problema ambiental inerente à produção de carvão vegetal está na tecnologia utilizada no seu processo produtivo. Localizadas próximas a florestas, as unidades produtivas obtêm o carvão a partir do processo de carbonização da lenha, e 60 % do total produzido em 2010 eram provenientes de fornos de alvenaria denominados de “rabo quente” (Figura 1). O modo de funcionamento desses fornos é primitivo, porém, eficaz, mas com pequeno controle operacional sobre o processo, além de não se praticar o controle qualitativo e quantitativo da produção, permitindo um aproveitamento de

somente 40 % da madeira em forma de carvão vegetal e o restante lançado na atmosfera em forma de gases (HOMMA et al., 2006; MANZONI & BARROS, 2011).



Figura 1. Conjunto de fornos do tipo “rabo-quente”.

Fonte: Homma et al., 2006.

Atualmente, existem métodos de carbonização com eficiência de 60 % a 70 % da madeira e com o aproveitamento dos subprodutos que detêm um valor econômico significativo, os quais seriam lançados como líquidos (bioóleo) no ambiente, ou sob a forma de gases na atmosfera pelos processos de carbonização mais rudimentares. Isso significa que se pode conseguir mais carvão vegetal da madeira, além de produzir alcatrão (combustível), metanol (combustível) e ácido acético (matéria-prima para indústria química), os quais são subprodutos resultantes do processo (MANZONI & BARROS, 2011).

No entanto, o método de carbonização por meio de fornos de alvenaria ainda é disseminado pelo seu custo baixo de implantação, operação e manutenção. Além disso, o carvão vegetal resultante é excepcional para o uso na siderurgia. Essas duas características são a explicação mais pertinente à continuação do uso desse processo. Ademais, a maioria das unidades produtivas de carvão vegetal é de pequeno porte e com recursos monetários insuficientes para o investimento em máquinas com maior eficiência e com aproveitamento de resíduos, diferentemente de empresas siderúrgicas integradas que já adotaram métodos modernos desde o início dos anos 1990 (MANZONI & BARROS, 2011).

O carvão mineral, por sua vez, por ser de origem fóssil, ocasiona sérios impactos socioambientais que afetam principalmente os recursos hídricos, o solo e o relevo das áreas circunvizinhas. A queima de carvão mineral emite diversos poluentes como óxidos de enxofre (SO_x), gás sulfídrico (H_2S), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono

(CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), etano (C_2H_6), material particulado e diferentes hidrocarbonetos orgânicos, como o benzeno. A emissão de CO_2 anual do Brasil pelo setor siderúrgico é a segunda maior do mundo, perdendo apenas para o México (MILANEZ & PORTO, 2008). Todos estes problemas são agravados na presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), produzidos pela combustão incompleta da matéria orgânica presente no carvão e adsorvidos no material particulado (TERRA FILHO & KITAMURA, 2006). Além de prejudiciais à saúde humana, os gases são os principais responsáveis pela formação da chamada chuva ácida, que provoca a acidificação do solo e da água e, conseqüentemente, ocasiona alterações na biodiversidade, e a corrosão de estruturas metálicas e calcárias.

Neste aspecto, a produção de ferro gusa a partir do uso de carvão vegetal, consegue de certa forma “reciclar” seus efluentes. Através da reação de fotossíntese das florestas plantadas, a atmosfera remove parte do carbono, que foi emitido durante a etapa de redução do minério de ferro no alto forno, na forma de CO_2 , liberando conseqüentemente o oxigênio de volta para a atmosfera. Assim, a floresta plantada atuaria ou promoveria o “sequestro de carbono”. Além disso, quando comparado aos combustíveis fósseis, o carvão vegetal apresenta baixo teor de enxofre (0,1 a 0,2 %) e, por isto, sua combustão é menos nociva à atmosfera (SAMPAIO & LOPES, 1995). Outro aspecto importante é a redução potencial da “poluição social”, representada pela exclusão de milhões de brasileiros da vida econômica, que vivem hoje em condições precárias nas periferias dos grandes centros urbanos. Os projetos de reflorestamento usam de forma intensiva a mão de obra rural (FERREIRA, 2000).

Atualmente, dada a ênfase na responsabilidade ambiental e no mercado de crédito de carbono, as empresas siderúrgicas investiram somente em 2012, aproximadamente US\$ 95 milhões na implantação, adequação e modernização das indústrias de produção de aço movidas a carvão vegetal (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2014).

Outro problema associado ao setor siderúrgico é a falta de gerenciamento de resíduos sólidos que também constitui um dos problemas ambientais mais graves com que se tem deparado nos últimos tempos. Vários fatores têm contribuído para agravar a situação, tais como o aumento nos níveis de produção e o esgotamento das áreas de destinação final de rejeitos. Uma grande parte das indústrias independentes de ferro gusa dispõem os seus resíduos sólidos a céu aberto, nos pátios das empresas e em terrenos baldios próximos, possibilitando a contaminação do solo e dos corpos d' água locais. Assim, o reaproveitamento dos resíduos e o melhor aproveitamento dos recursos naturais são as formas sustentáveis para a continuidade do processo tecnológico já implementado (BELOLLI et al., 2002).

A média de resíduo sólido gerado para cada tonelada de ferro gusa produzido é de aproximadamente, 500 Kg. A escória representa a principal fatia deste total (41 %), seguida pela de finos de minério de ferro (28 %) e de moinha (finos) de carvão vegetal (18 %). O material particulado, na forma de pó ou lama, retido nos equipamentos de limpeza do gás a seco e a úmido representa 13 % dos resíduos sólidos gerados nas usinas independentes (Figura 2) (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2014).

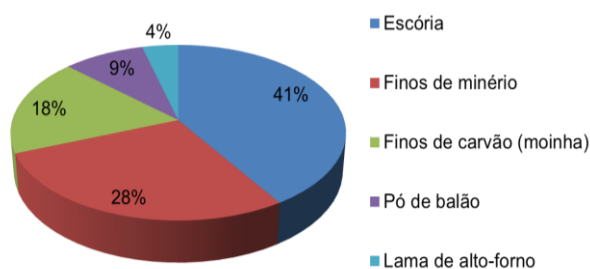


Figura 2. Distribuição percentual da geração total de resíduos sólidos da indústria siderúrgica.

Fonte: Instituto Aço Brasil, 2014.

De acordo com a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) NBR (Norma Brasileira) 10004 – Resíduos Sólidos – Classificação, a escória é um resíduo que varia de classe II (resíduo não inerte), por apresentar concentrações de alumínio superiores aos limites máximos pela legislação à classe III (resíduo inerte). Os resíduos finos de minério e a moinha são classe III (inertes), o pó de coletor e a lama de alto-forno é classe I (perigosos) por apresentarem teor de fenóis acima do limite permitido pela norma (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004).

Nesse sentido, a siderurgia brasileira tem desenvolvido estudos setoriais consorciados e vem apoiando projetos de universidades e instituições de pesquisa para o desenvolvimento de tecnologias, reciclagem e transformação de resíduos em coprodutos com maiores valores agregados.

Algumas aplicações já estão sendo empregadas como a da escória na construção civil, pavimentação de estradas, tijolos, blocos de concreto, indústria cimenteira, indústria de vidros e agricultura (GEYER et al., 1995; PAIXÃO, 1997). Os finos de minério de ferro podem ser usados em pavimentação de estradas, em processos de sinterização e produção de bloquetes, para retorno ao alto-forno. A sinterização é um processo metalúrgico no qual os resíduos e fundentes são aglomerados, possibilitando obter, por fusão parcial, à temperatura de 1200-1400 °C, um produto, denominado sínter, com propriedades físico-químicas e metalúrgicas ideais para o alto-forno. Os bloquetes consistem em um processo de aglomeração a frio, realizado com a mistura dos finos, água e aglomerantes. Após este processo, estão prontos para serem utilizados como

matéria-prima no alto-forno. Os finos de carvão (moinha), devido ao seu grande valor energético, podem ser utilizados como combustível nas indústrias cimenteiras e siderúrgicas. O pó de coletor e a lama de alto-forno, apesar de terem sido classificados como resíduos perigosos, contaminados por fenóis, têm sido utilizados na agricultura e na indústria cerâmica. Ainda não existem estudos sobre o comportamento do pó de coletor e da lama de alto-forno no solo, sendo de extrema importância uma avaliação mais completa desta aplicação. No setor cerâmico, o resíduo pó de coletor e lama de alto-forno, podem ser incorporados à massa da argila, auxiliando na coloração dos tijolos, devido à quantidade existente de óxidos de ferro nos resíduos (PAIXÃO, 1997).

Entretanto, a inexistência de política governamental de destino de resíduos sólidos e de incentivo para seu aproveitamento faz com que a disposição final a céu aberto ainda seja uma prática costumeira neste setor, gerando passivos ambientais cada vez mais relevantes.

3.4. Mercado de Carbono no Setor Siderúrgico

É sabido que as ações decorrentes das atividades econômicas e industriais têm provocado alterações significativas na biosfera, resultando no constante aumento da concentração de gases de efeito estufa (GEE) (SAMPAIO & LOPES, 1995). A preocupação com o meio ambiente levou os países da Organização das Nações Unidas a assinarem um acordo que estipulasse algum tipo de controle sobre as intervenções humanas no clima. Este acordo foi ratificado por 141 países responsáveis por 55 % das emissões globais e entrou em vigor em 16 de janeiro de 2005, denominado Protocolo de Kyoto (REZENDE et al., 2011; AMBIENTE BRASIL, 2014).

O protocolo estabelece que os países industrializados devam reduzir suas emissões de GEE em relação às emissões de 1990. Para os países em desenvolvimento, como o Brasil, o protocolo não prevê compromissos de reduções na emissão de GEE. O principal papel dos países em desenvolvimento é o de diminuir as emissões a partir de mecanismos de desenvolvimento limpo (MDL). A conservação de estoques de carbono nos solos, nas florestas plantadas, na preservação de florestas nativas e sistemas agroflorestais e a recuperação de áreas degradadas são algumas ações que contribuem para a redução da concentração de CO₂ na atmosfera (AMARAL, 1999; SWIFT, 2001; REZENDE et al., 2011; AMBIENTE BRASIL, 2014).

A negociação dos créditos de carbono, que são considerados commodities (mercadorias negociadas com preços estabelecidos pelo mercado internacional) é uma maneira de alguns países reduzirem numericamente as emissões de GEE. É um mecanismo que permite aos países em desenvolvimento, vender “créditos de carbono” a um país desenvolvido para que este possa atender parte da redução de emissões de

GEE exigida pelo protocolo de Kyoto, ou seja, a compra dos créditos permite-lhes manter ou aumentar suas emissões. Os países que não conseguirem atingir suas metas terão liberdade para investir em projetos MDL de países em desenvolvimento (AMARAL, 1999; REZENDE et al., 2011; AMBIENTE BRASIL, 2014).

Em contraponto, deve-se atentar ao fato de que o mercado de crédito de carbono pode estar se tornando algo digno de ser reavaliado, não como um fenômeno econômico natural e normal, típico de uma sociedade em constante evolução e desenvolvimento, mas como um novo tipo de fraude, aplicado sem fronteiras, entre grandes empresas e nações. O projeto pode estar sendo deturpado e colocado num verdadeiro desserviço ao meio ambiente, uma vez que, os grandes poluidores continuam poluindo sem maiores constrangimentos ou remorsos, afinal, estão pagando para ter esse direito. Negocia-se algo inegociável, um comportamento, uma maior ou menor educação ambiental ou adaptação às exigências da sociedade criadas por necessidade absoluta de sobrevivência das espécies, a humana inclusive.

3.5. Carvão Vegetal no Solo

Na maioria dos solos brasileiros são encontrados pequenos fragmentos de carvão vegetal (carbono pirogênico ou "*black carbon*"). Os carvões, embora possam ser considerados estáveis no solo, comparados às outras formas de matéria orgânica, também sofrem biodegradação e transformação, porém, de forma muito lenta. (BIRD et al., 1999; PESSENDA et al., 2004). No solo, o carbono pirogênico é uma das frações com a maior média de vida dentre todas as frações contendo carbono (PESSENDA et al., 2004).

O entendimento do processo de decomposição do carbono pirogênico no solo é de fundamental importância para seu uso como condicionador de solo, visando principalmente o sequestro de carbono. A lenta biodegradação deste material no solo, que pode envolver transformações através de processos físicos, químicos, biológicos e bioquímicos, resulta na mobilização do carbono e na alteração das propriedades da superfície do carvão. Estas alterações superficiais levariam a um aumento da concentração de sítios quimicamente reativos, capazes de estabelecer ligações com vários nutrientes do solo, o que conseqüentemente, aumentaria o potencial produtivo do solo (LEHMANN, 2003).

3.6. As Terras Pretas de Índio (TPI)

A possibilidade de se usar o carvão vegetal como condicionador de solos surgiu ao se observar as Terras Pretas de Índio (TPI) Amazônicas, ou simplesmente Terra Preta (TP), que apresentam propriedades físicas e químicas distintas e muito especiais, que

lhes conferem a cor escura, devido à presença na fração orgânica destes solos de grandes quantidades de carvão, razão do nome de Terra Preta de Índio, ou *Anthropogenic Dark Earth* (Figura 3). A persistência da coloração escura nesses solos vem sendo vista como algo atípico, uma vez que, as condições climáticas (temperaturas quentes e umidade elevada) da região, apontam para a consequente degradação. Esta resistência vem sendo relacionada à estrutura altamente aromática dos carvões, que é química e micro biologicamente estável (GLASER, 2000; MANN, 2002).

Estes solos apresentam fertilidade notoriamente superior à grande maioria dos solos típicos da região e são encontrados em diversas regiões da Amazônia. Sofreram atividade humana pré-histórica intensa, verificada na forma de intensos acúmulos de resíduos que modificaram significativamente as suas propriedades. As regiões onde atualmente são localizadas as TPI eram áreas ocupadas por populações indígenas pré-colombianas, sendo os sítios formados a partir do processo de acúmulo de restos de animais (ossos, gordura, sangue, fezes, restos de peixes e etc), vegetais (folhas de palmeiras, sementes, cascas de mandioca, etc) e de processos de queima com acúmulo de cinzas. Nestes sítios são tipicamente encontrados potes de barro, urnas mortuárias, fragmentos líticos e uma grande quantidade de cerâmicas. A esta formação atribui-se os altos índices de P, Ca, Mg, Zn, Mn e C disponíveis nesses sítios extremamente férteis (CUNHA et al., 2007; NOVOTNY et al., 2009).

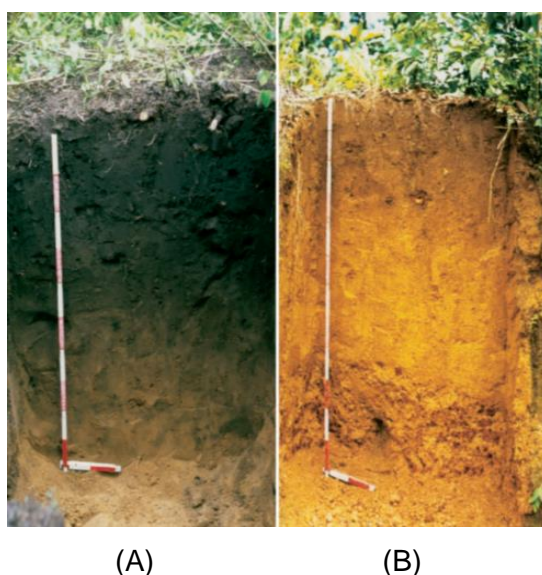


Figura 3. (A) Terra Preta de Índio e (B) Solo da região Amazônica.

Fonte: Rezende et al., 2011.

A existência das TPI sugere que, pelo menos teoricamente, solos de baixa fertilidade, como os Latossolos da Amazônia, podem ser transformados em solos férteis, não apenas pela adição de fontes minerais de nutrientes, mas pela adição de compostos

orgânicos estáveis na forma de biocarvão (COSTA & KERN, 1999; BENITES et al., 2005; TORRES et al., 2005; LEHMANN, 2009).

Presume-se que estas manchas negras tenham idades que variam de 500 a 7000 anos, definidas a partir do método de datação por radiocarbono, evidenciando sua longevidade no solo (LAL, 2009). Segundo Beesley e colaboradores (2010), a estabilidade deste material, pode durar até 1000 anos em ambiente natural. Logo, há um recente interesse em desvendar os mecanismos que conduziram esses solos a apresentar tamanha estabilidade e retenção de nutrientes, o que tem motivado e direcionado a pesquisa científica no sentido de estudar este material em nível molecular.

As TPI apresentam uma quantidade de matéria orgânica do solo (MOS) até três vezes superiores aos solos adjacentes. A MOS desempenha papel fundamental para as plantas e para o solo, pois atua como um “cimento” que faz a união entre as partículas de solo, formando os agregados, esta característica torna o solo mais poroso, melhorando e aumentando a infiltração da água da chuva e da irrigação, e conseqüentemente, reduzindo a quantidade da água que vai com a enxurrada. Os agregados estáveis também aumentam a resistência do solo ao impacto das gotas de chuva. Como resultado, ele estará mais resistente aos processos erosivos (GLASER, 2000).

A partir do estudo da MOS das TPI, verificou-se que esta é composta de estruturas aromáticas condensadas, com grupos carboxílicos, ligados diretamente a estas estruturas. Este conjunto contribui para a melhoria das condições físico-químicas do solo e ainda, sequestra carbono. Diferentemente dos solos adjacentes, caracterizados principalmente pela baixa quantidade de MOS. As altas temperaturas e umidade promovem condições ideais para que a matéria orgânica se decomponha rapidamente. As fortes chuvas decorrentes na região ainda contribuem para a lixiviação dos nutrientes (NOVOTNY et al., 2009; NOVOTNY et al., 2012).

Assim, além de apresentar resistência à termodegradação, a MOS das TPI, apresenta cargas eletroquímicas, devido à presença dos grupos funcionais que contribuem para o processo de troca de cátions entre o solo e as soluções que o permeiam (a essa propriedade do solo dá-se o nome de capacidade de troca catiônica – CTC, diretamente relacionada à fertilidade). Estudos relatam que solos antropogênicos amazônicos podem possuir CTC o dobro superior aos valores tipicamente apresentados por solos adjacentes (LIANG, et al., 2006).

Além das características organoquímicas das TPI, a estrutura física do carvão, caracterizada pela alta porosidade, ajuda na absorção de nutrientes e retenção de água no solo (GLASER, 2007). A porosidade do carvão pode ser dividida de acordo com o seu diâmetro em micro ($< 20 \text{ \AA}$), meso (de $20\text{-}500 \text{ \AA}$) e macro poros ($> 500 \text{ \AA}$) (ROUQUEROL et al., 1999). Os micro poros apresentam função mais relacionada à adsorção de gases,

enquanto os meso poros estão associados à adsorção de líquidos e compostos sólidos. Já os macro poros, são importantes alimentadores de poros de menor diâmetro, que auxiliam no transporte de moléculas concentradas para os meso e micro poros (WILDMAN & DERBYSHIRE, 1991).

Pouco se sabe sobre o papel dos micro-organismos nas TPI, apesar de haver indícios de que os acréscimos de carbono no solo modificam consideravelmente a comunidade microbiológica. Análises iniciais de amostras de TPI mostraram uma presença superior de colônias de bactérias comparando com os solos adjacentes (PIETIKÄINEN et al., 2000). A variedade, tamanho e atividade da população de micro-organismos, podem ser influenciadas pela quantidade e pelo tipo de carbono presente ou adicionado ao solo, sendo que os mesmos também são capazes de mudar as propriedades desse carbono. Os micro-organismos promovem a oxidação parcial de estruturas do carbono, melhorando o mecanismo de troca de cátions do solo e consequentemente promovendo uma melhor retenção de nutrientes. O carvão parece gerar um ambiente propício para a habitação de uma comunidade diversificada e numerosa de micro-organismos (GLASER, 2007).

Segundo Lehmann (2006), bactérias do gênero *Rhizobium*, vivem em uma relação de simbiose com as raízes de plantas leguminosas e promovem a redução do nitrogênio atmosférico (fixação do N_2) a formas orgânicas aproveitáveis pelas plantas. Sabe-se que níveis ótimos de fixação do N_2 ocorrem em ambientes onde a concentração de Ca, P e micronutrientes (Zn, Mn, Mo, por exemplo) é elevada, sendo esta a ocorrência típica dos sítios de TPI. Porém, os estudos de identificação de micro-organismos presentes nas TPI ainda estão em estágio inicial de desenvolvimento.

3.7. Biocarvão, *Biochar* ou Carbono Pirogênico

A partir da investigação e estudo das TPI redescobriram-se as vantagens de se adicionar biomassa carbonizada nos solos, o que tem atraído à atenção de grupos de pesquisa interessados no desenvolvimento de modelos para melhorar a fertilidade dos solos em regiões tropicais, assim como recomendar métodos de manejo que conservem as propriedades das TPI na Bacia Amazônica, e ainda sequestrar carbono (NOVOTNY et al, 2012; PETTER & MADARI, 2012).

Visando a obtenção de um material semelhante às TPI, as pesquisas têm se dirigido para a produção de um material chamado biocarvão ("*biochar*"), que pode ser o produto ou subproduto de diferentes processos de pirólise (processo de decomposição térmica que utiliza temperaturas entre 400 °C e 800 °C, na ausência total ou parcial de oxigênio) de diferentes biomassas (REZENDE et al., 2011).

Na produção de biocarvão são utilizados resíduos orgânicos urbanos sólidos (restos de podas de árvores, lodo de esgoto), resíduos agrícolas (restos de culturas, bagaço e palha de cana-de-açúcar), resíduos industriais (da indústria de papel e celulose, por exemplo), ou materiais de origem animal (ossos, esterco). Segundo Lehmann (2009), biocarvão, é um material carbonáceo de granulometria fina com elevado teor de carbono orgânico e largamente resistente à decomposição química e biológica (mineralização).

Além da obtenção de carvão vegetal, outros produtos tais como o biogás e o biodiesel da biomassa vegetal podem ser obtidos por este processo. As proporções relativas de cada produto obtido dependem do tipo de pirólise usada, dos seus parâmetros e das características da biomassa usada (REZENDE et al., 2011). Outro importante subproduto da carbonização vegetal é o “fino de carvão” (pedaços menores que 8 mm) que não são utilizados pela indústria siderúrgica que, em alguns casos, representa até 15 % do carvão produzido. No Japão, o fino de carvão associado ao ácido pirolenhoso vem sendo utilizado há mais de 20 anos como adubo orgânico (KISHIMOTO & SUGIURA, 1985).

O mecanismo de pirólise é bastante complexo, uma vez que o termo biomassa é muito genérico, sendo usado para os mais variados materiais vegetais, tais como casca de coco, algas marinhas, madeira, casca de mandioca, etc. Assim, de acordo com a origem, a biomassa apresenta diferentes características químicas. No entanto, a pirólise de biomassa vegetal genericamente pode ser dividida nas seguintes fases:

- A fase inicial compreende a eliminação de água, a quebra das ligações químicas de diferentes forças, o aparecimento de radicais livres, a formação de uma fase líquida formada por uma mistura de compostos orgânicos de diversos tamanhos (tais como hidrocarbonetos saturados e aromáticos, ésteres, ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas e lactonas) e de caráter ácido, além de monóxido de carbono, dióxido de carbono e de resíduo sólido, que ocorre a temperaturas entre 200 °C e 400 °C (SHAFIZADEH, 1982; FISHER et al., 2002).

- As temperaturas acima de 400 °C causam a decomposição dos produtos primários e conseqüentemente ocorre a formação dos produtos aromáticos, carvão principalmente, tido como produto secundário (SHAFIZADEH, 1982; FISHER et al., 2002).

- Acima dos 600 °C, o carvão decompõe-se a um ritmo muito lento, nesta etapa ocorre o aumento relativo do teor de carbono, que pode ser até 90% (em peso), dependendo do tipo de biomassa usado, devido ao maior número de quebra das ligações C-H e C-O e ao processo de desvolatilização (SHAFIZADEH, 1982; FISHER et al., 2002).

O efeito da temperatura sobre o rendimento do biocarvão tem sido investigado por muitos pesquisadores em diferentes biomassas. A partir destes estudos, concluiu-se que, para um bom rendimento de biocarvão, as temperaturas mais baixas (entre 450 e 550 °C) devem ser escolhidas. Isso porque nesta faixa de temperatura, os materiais promovem maior acúmulo de carbono e de outros nutrientes como nitrogênio, enxofre e potássio, que são perdidos a altas temperaturas (IOANNIDOU et al, 2009; KEILUWEIT et al., 2010). Uma diminuição no rendimento do produto sólido agregada ao aumento de substâncias voláteis com o aumento da temperatura foi observada para a pirólise a vácuo de bagaço de cana-de-açúcar por Carrier et al., (2011). Vale lembrar que em temperaturas superiores a 700 °C a perda de carbono na forma de compostos voláteis será maior, uma vez que, compostos vegetais tais como celulose, hemicelulose e lignina são degradados nesta temperatura, o que acarreta no aumento das áreas superficiais ($> 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), e estrutura de carbonos mais condensada (KEILUWEIT et al., 2010).

Portanto, conforme a temperatura de carbonização aumenta, a estrutura do carvão vai se aproximando àquela do grafite. Entretanto, é importante salientar que grafite é um alótropo de puro carbono, com estrutura altamente ordenada e condutora elétrica, enquanto os biocarvões são imperfeitamente empilhados e reativos (PRESTON & SCHMIDT, 2006).

A Figura 4 mostra as mudanças estruturais com a temperatura. Quando aplicada a temperatura relativamente baixa (400 °C) verificou-se o aumento de carbono aromático associado a estrutura altamente amorfa (a). Aumentando-se a temperatura (b) o número de “folhas” de carbono aromático aumenta, e em temperaturas muito altas (2500 °C) verificou-se a presença de estruturas de grafite (c) (LEHMANN & JOSEPH, 2009).

Diferenças de temperatura durante a pirólise provocam a criação de micro poros devido à perda de moléculas de água na desidratação. Isto aumenta a porosidade, resultando em um aumento da área superficial. Além disso, segundo Singh e colaboradores (2010), biocarvões produzidos a altas temperaturas mostraram superfície com menor concentração de grupos funcionais orgânicos ácidos (carboxílicos, fenólicos e alquílicos) do que aqueles produzidos a temperaturas mais baixas, o que reflete diretamente na capacidade de troca catiônica (CTC) e na qualidade do biocarvão como condicionador de solos. Além da temperatura, a porosidade, concentração de grupos funcionais e o tamanho das partículas do biocarvão dependem principalmente do tipo de biomassa usado e só depois serão influenciados pelas características do processo, como a temperatura da pirólise.

O teor de cinzas do biocarvão depende, sobretudo, do conteúdo de cinzas da matéria-prima utilizada. Geralmente, gramíneas, cascas de grãos, resíduos de palhas e estrume dão origem a biocarvões com elevado teor de cinzas, em contraste com os

obtidos de material lenhoso (DIAS et al., 2010). Quanto ao efeito da temperatura sob o teor de cinzas, Shinogi & Kanri (2003), mostraram que o conteúdo de cinzas aumenta com o aumento da temperatura para todas as matérias-primas utilizadas. Elementos como N, C, H, O, S são volatilizados durante o aquecimento a temperaturas variadas, enquanto sais inorgânicos não são volatilizados tão facilmente, o que é a principal razão para o aumento do teor de cinzas do biocarvão (SILBER et al., 2010).

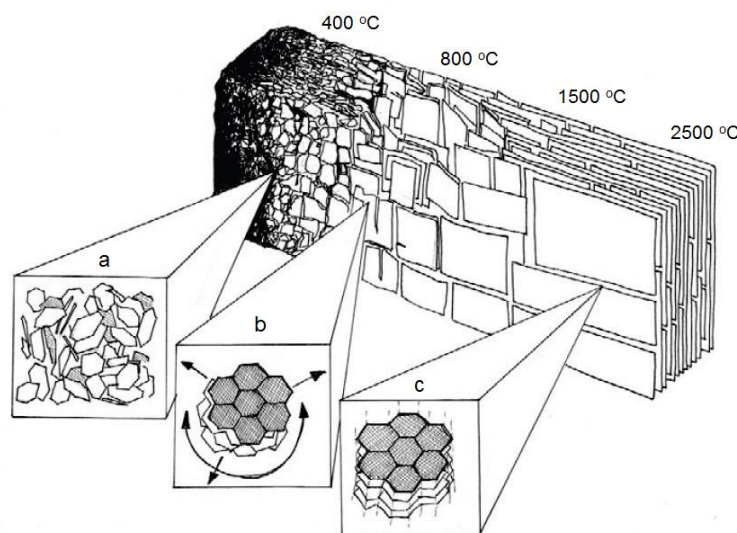


Figura 4. Mudança estrutural do biocarvão com o aumento da temperatura.

Fonte: Lehmann & Joseph, 2009.

A composição química do biocarvão é bastante heterogênea, contendo componentes estáveis e lábeis. Possui uma forte estrutura aromática e por este motivo, é mais bioquímica e quimicamente recalcitrante (difícil degradação) que muitas outras formas de matéria orgânica no solo. Este carbono pirogênico sendo altamente aromático, não é prontamente acessível para a microbiota como fonte de energia. No entanto, a sua natureza recalcitrante não implica que este permaneça inalterável depois de aplicado ao solo. Fatores climáticos podem contribuir para a perda da típica estabilidade do biocarvão, bem como a ação dos micro-organismos (MÜLLER & HÖPER, 2004).

Dependendo do material de origem, muitas vezes o biocarvão é considerado “inerte”, por não apresentar os grupos carboxílicos e fenólicos importantes para a reatividade no solo e capacidade em reter nutrientes, tal como na TPI, porém, é possível funcionalizar esses materiais por via química (oxidação), biológica (compostagem) ou enzimática (JARAMILLO et al., 2009).

Comumente são utilizadas reações de oxidação/nitração utilizando-se ácido nítrico (HNO_3) ou misturas sulfonítricas ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), as quais são capazes de produzir modificações nas várias funções nitrogenadas que supostamente existiam previamente

no material, e ainda, oxidar a superfície do material (formando principalmente grupos carboxílicos, queladores de íons metálicos micronutrientes de plantas, ou tóxicos) (MOLINER et al., 1983; MANGRICH & VUGMAN, 1990).

A introdução de heteroátomos na superfície do carvão é interessante, pois possibilita modificar as interações da matriz carbônica com outras estruturas e íons metálicos, além disso, a presença destes diminui o caráter hidrofóbico do carvão. A oxidação natural pode também ocorrer nas superfícies das partículas, não só devido à exposição temporal, como também pelas temperaturas anuais. Esta oxidação pode favorecer mudanças na biogeoquímica do solo e na liberação e retenção de nutrientes (JARAMILLO et al., 2009; REZENDE et al. 2011).

3.7.1. Aplicações do Biocarvão

3.7.1.1. Biocarvão como Sequestrador de Carbono

A aplicação do biocarvão no solo tem como proposta principal a mitigação das emissões de gases de efeito estufa e aumento da permanência do carbono sequestrado no solo (SINGH et al., 2010; SOHI et al., 2010), bem como, a redução da biodisponibilidade de compostos tóxicos (JANG et al., 2010; SOHI et al., 2010; CHEN & YUAN, 2011).

O sequestro de carbono no solo significa transformar o carbono presente na atmosfera (na forma de CO_2) em carbono estocado pelas plantas através da fotossíntese, e, finalmente, nos solos, pela decomposição dessas plantas, compondo a matéria orgânica destes solos (MOS) (MACHADO, 2005). A utilização do biocarvão como opção de sequestro de carbono é atrativa principalmente por ser produzido por processos relativamente simples e pouco poluentes, além do fato de existir biomassa em qualquer local e por ainda melhorar a qualidade do solo (SOHI et al., 2010; VACCARI et al., 2011).

A estrutura predominantemente aromática do biocarvão garante a recalcitrância à decomposição (estimativas da sua meia-vida variam de séculos a milênios), sendo assim, um eficiente material para o sequestro de carbono (NOVOTNY et al., 2012). As pesquisas indicam que o uso do biocarvão tem um potencial global de sequestro de CO_2 atmosférico da escala de bilhões de toneladas (109 t ano^{-1}) no espaço de 30 anos (LEHMANN et al., 2009). No entanto, até agora, os resultados publicados refletem estudos de uso em pequena escala impedindo generalizações quanto a diferentes regiões geográficas e tipos de biocarvão (SOHI et al., 2010).

Além disso, a alta superfície específica, aliada a grande quantidade de sítios quimicamente reativos e alta porosidade podem diminuir as emissões de óxido nitroso (N_2O) do solo, principalmente dos provenientes de adubações nitrogenadas. Uma vez que, globalmente estima-se que a agricultura é responsável por 80 % das emissões de

N₂O. No Brasil, este percentual é ainda maior devido a forte vocação nacional para a agricultura, onde se estima que 94 % do N₂O liberado na atmosfera anualmente, são provenientes da agricultura (CAYUELA et al., 2013). Embora a quantidade de N₂O na atmosfera seja muito inferior à do CO₂, este gás tem um potencial de aquecimento 298 vezes maior que o do CO₂. Por isso, é importante que se desenvolva estratégias de gestão e se programe tecnologias de mitigação das emissões de N₂O do solo (SIGH et al., 2010).

No entanto, segundo Cayuela e colaboradores (2013), os mecanismos de redução permanecem obscuros. Estes mesmos autores propõem que o biocarvão atue como um transportador de elétrons, que facilita a transferência de elétrons para os micro-organismos denitrificantes do solo, que, juntamente ao seu efeito de calagem promoveria a redução de N₂O para N₂.

3.7.1.2. Biocarvão como Condicionador do Solo

Os efeitos significativos da aplicação de carbono estável nas propriedades do solo foram relatados em vários estudos. Na última década, o número de estudos sobre a avaliação dos benefícios da aplicação de carvão vegetal para a melhoria da qualidade do solo tem aumentado significativamente, devido principalmente as propriedades físicas, químicas e biológicas do biocarvão, como porosidade, aumento da capacidade de retenção de água e de troca catiônica, a adsorção e/ou complexação de matéria orgânica, componentes tóxicos e de gases dentro do solo, controle de pH, mobilidade de nutrientes e melhoramento do crescimento de micro-organismos benéficos (GLASER et al., 2002; NOVOTNY et al., 2009; LAIRD et al., 2010; KARHU et al., 2011). No entanto, a influência do biocarvão nos solos pode variar significativamente visto que as suas propriedades variam muito, dependendo da qualidade e quantidade de biomassa e das condições da pirólise, e ainda da heterogeneidade dos solos.

Os mecanismos pelos quais o biocarvão promove benefícios às funções do solo ainda não foram totalmente elucidados, porém, sabe-se que o mesmo, pode aumentar a fertilidade do solo por meio de dois mecanismos; primeiro, porque há uma melhora na CTC, facilitando a absorção de nutrientes pelas plantas; e, segundo, porque os grupos funcionais do biocarvão reduzem as perdas de nutrientes por lixiviação. Um terceiro mecanismo, de ação indireta, seria o favorecimento da proliferação de micro-organismos no solo, que usariam os poros do carvão como refúgio (NOVOTNY et al., 2009; LAIRD et al., 2010; KARHU et al., 2011).

3.7.1.2.1. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca de cátions (CTC) corresponde à soma das cargas negativas nas partículas microscópicas do solo (fração argila e matéria orgânica) retendo os cátions, tais como cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), sódio (Na^+), alumínio (Al^{3+}) e hidrogênio (H^+). A importância da CTC refere-se não só a retenção de cátions, mas também da água, além de ter direta relação com a estruturação e consistência do solo. A CTC é de grande importância no que diz respeito à fertilidade do solo, uma vez que, indica a capacidade total de retenção de cátions, os quais, em geral, irão tornar-se disponíveis às plantas (SPARKS, 1995; LIANG et al., 2006).

Além da área de superfície específica, a oxidação do carbono e a formação de grupos carboxílicos podem ser a principal razão para o aumento da CTC observada (GLASER et al., 2002). A formação de grupos carboxílicos ou outros grupos funcionais com cargas negativas (fenólicos, hidroxílicos, carbonílicos e quinonas) em ampla faixa de pH pode ser resultado de dois processos: (i) oxidação das partículas superficiais do carvão; ou (ii) adsorção de matéria orgânica funcionalizada sobre a superfície do biocarvão, ou ainda, um efeito combinado de ambos (PIETIKÄINEN et al., 2000; CHENG et al., 2008).

No biocarvão, a CTC pode ser afetada pelo tipo de matéria-prima usada e pela temperatura da pirólise. Altas temperaturas fazem com que a CTC seja baixa devido à perda de grupos funcionais, como discutido na sessão 3.7. Os sítios quimicamente ativos podem ser introduzidos via oxidação química ou ainda, é possível que estes sítios se formem ao longo dos anos, enquanto as partículas são lentamente atacadas por micro-organismos do solo, alterando as características físicas e químicas do biocarvão. Estas alterações podem ser atribuídas ao aumento de cargas elétricas oriundas da oxidação dos compostos bioquímicos, o que leva a um aumento do número de grupos funcionais reativos aumentando, conseqüentemente, o número de cargas negativas resultante da substituição pelas cargas positivas no processo de oxidação (COHEN-OFRI et al., 2006).

O teor de matéria orgânica apresenta uma grande amplitude de variação entre os diferentes tipos de solos, oscilando desde menos de 1 % em solos de deserto até altas percentagens em solos orgânicos (OLIVEIRA et al, 1992). A matéria orgânica quase em sua totalidade é formada por cargas negativas oriundas dos grupos carboxílicos e fenólicos o que contribui para um balanço final de cargas negativas nas camadas superiores do solo, aumentando a CTC. Isto não elimina a possibilidade de ocorrer em certos solos, nas camadas superficiais uma predominância de cargas positivas. As cargas positivas do solo ocorrem principalmente pela protonação das hidroxilas dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, em condições de pH extremamente baixo (SPARKS, 1995).

A CTC do solo, além de ser influenciada pela espécie e quantidade de argila e matéria orgânica e pela superfície específica, também é fortemente alterada pelo pH do meio. Este efeito é, principalmente, decorrente da dissociação dos radicais orgânicos (carboxila, fenol ou hidroxila), dado que, a matéria orgânica beneficia a adsorção de cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e NH_4^+ - cátions comumente permutáveis) mediante trocas com o H^+ dos grupos funcionais orgânicos (SPARKS, 1995). Assim, à medida que se aumenta o pH, a carga negativa cresce e a carga positiva diminui devido a um aumento na ionização dos grupos ácidos o que diminui a adição de prótons para os grupos básicos. A mudança oposta seria de esperar, quando o pH diminui. O alumínio e o manganês são tóxicos devido a maior solubilidade nos solos ácidos. A acidez diminui a população de micro-organismos que são responsáveis pela decomposição da matéria orgânica. Com o aumento de pH plantas podem sofrer de deficiência de nutrientes, tais como fosfato, devido à diminuição da solubilidade do fosfato. A maioria das plantas tem melhor desempenho em um solo que é ligeiramente ácido a neutro (pH 6 - 7) (SILBER et al., 2010).

3.7.1.2.2. Grupos funcionais do biocarvão e suas interações

A alta reatividade das superfícies das partículas do biocarvão nos solos é parcialmente atribuída à presença de uma série de grupos funcionais reativos (CHENG et al., 2008; REZENDE et al., 2011). A importância dos grupos funcionais de superfície é devida, principalmente, ao seu efeito sobre a adsorção de íons (PANDOLFO & HOLLENKAMP, 2006). Os grupos oxigenados frequentemente formados podem dar origem a sítios ácidos (grupos carboxílico, anidrido, lactona, lactol e fenólico) ou básicos (cetonas, pironas e cromenos) na superfície do material carbonoso, os quais contribuem para o aumento da capacidade de complexação (quelação) de íons metálicos, ao mesmo tempo em que, conservam a estrutura policíclica aromática que lhes confere estabilidade. (MANGRICH & VUGMAN, 1990; CHEN et al., 2002; MERCÊ et al., 2005; REZENDE et al., 2011).

A Figura 5 mostra os grupos ácidos e básicos que podem ser introduzidos na superfície do biocarvão (MONTES-MORÁN, 2004). Alguns destes grupos atuam como doadores de elétrons, enquanto outros como aceitadores de elétrons, resultando na coexistência de áreas em que as propriedades podem variar de ácido para básico e de hidrofílica para hidrofóbica. Os principais e mais comuns sítios de complexação para íons metálicos em biocarvão são os grupos funcionais contendo oxigênio, porém, os grupos amino, fosfato e grupos sulfurosos, embora em menores proporções, também podem participar na formação dos complexos (MANGRICH & VUGMAN, 1990; MERCÊ et al., 2005; PANDOLFO & HOLLENKAMP, 2006; JARAMILLO et al., 2009).

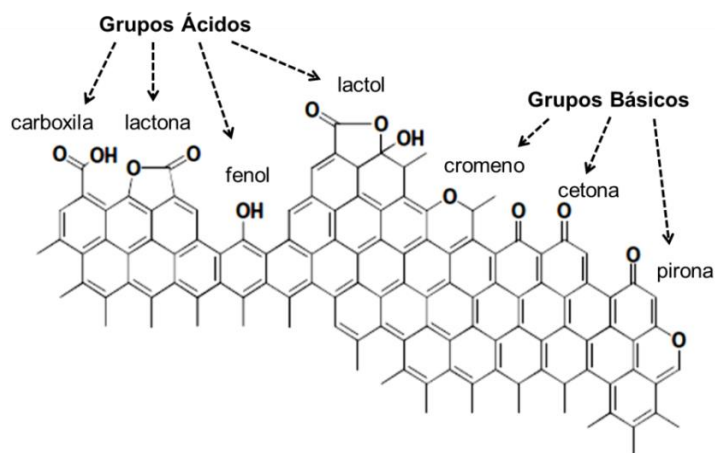


Figura 5. Grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão.

Fonte: Montes-Morán, 2004.

Dada à possibilidade dos biocarvões possuírem variados grupos funcionais que podem interagir com os metais no solo, as possibilidades mais prováveis de ligação com o metal são indicadas na Figura 6. A ligação pode ocorrer como quelante entre: a) grupos carboxila e hidroxilas fenólicas; b) quelação entre dois grupos carboxila ou c) complexação simples com o grupo carboxila (MANAHAN, 1991).

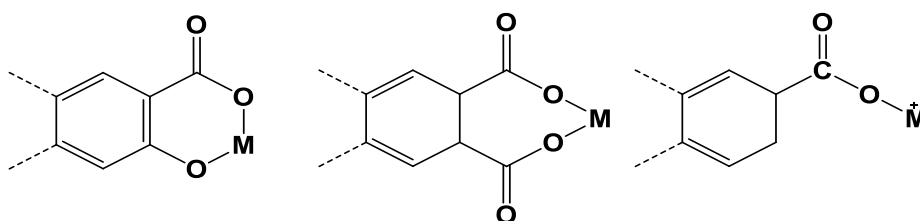


Figura 6. Possíveis formas de ligação biocarvão – metal.

Fonte: Adaptada de Manahan, 1991.

As interações entre os íons metálicos e ligantes inorgânicos (ânions) ou orgânicos obedecem ao princípio de ácidos e bases, moles e duros (conceito de “*hard*” and “*soft*”) sugerido por Pearson, em 1963 (Tabela 1). Baseado no conceito de ácido e base de Lewis, no qual o primeiro é uma substância receptora de um par de elétrons e a segunda, uma substância doadora de um par de elétrons, a classificação de Pearson estabelece que ácidos duros “*hard*” interagem melhor com bases duras “*hard*” como, por exemplo, o grupo carboxílico (base dura) interage com os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} que são metais duros. As bases moles “*soft*” como tio-ésteres, tio-álcoois preferem ácidos moles “*soft*” como Cu^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} . O termo duro (*hard*) indica alta eletronegatividade, baixa polarizabilidade e raio iônico pequeno. E o termo mole (*soft*) indica o contrário (PEARSON, 1963; ALFARRA et al., 2004).

Tabela 1. Classificação dos ácidos duros e moles de Pearson.

| Ácidos Duros | Ácidos Intermediários | Ácidos Moles |
|---|---|---|
| H ⁺ Li ⁺ Na ⁺ K ⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺ VO ²⁺ Mn ²⁺ Sr ²⁺ Fe ³⁺ Mn ⁷⁺ Al ³⁺ Co ³⁺ Cr ²⁺ Cr ³⁺ | Fe ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺ Sn ²⁺ Zn ²⁺ NO ⁺ SO ₂ ⁺ | Cu ⁺ Au ⁺ Ag ⁺ Hg ⁺ Hg ²⁺ Cd ²⁺ Pd ²⁺ Pt ²⁺ Pt ⁴⁺ BH ₃ |
| Bases Duras | Bases Intermediárias | Bases Moles |
| F ⁻ Cl ⁻ OH ⁻ NO ₃ ⁻ ClO ₄ ⁻ O ²⁻ CH ₃ COO ⁻ CO ₃ ²⁻ SO ₄ ²⁻ H ₂ O NH ₃ R-NH ₂ PO ₄ ³⁻ | N ₃ ⁻ N ₂ Br ⁻ NO ₂ ⁻ SCN ⁻ SO ₃ ²⁻ N ₂ C ₅ H ₅ N C ₆ H ₅ NH ₂ | H ⁻ I ⁻ CN ⁻ R ⁻ CO SCN ⁻ RS ⁻ S ₂ O ₃ ²⁻ SC ₂ H ₄ C ₆ H ₆ |

Os complexos formados podem ser do tipo de esfera interna, resultando em uma ligação com algum caráter covalente entre o ligante e o íon metálico, ambos, completa ou parcialmente desidratados; ou do tipo complexo de esfera externa, resultante da atração eletrostática entre o ligante e o íon que permanece hidratado (DOMY, 1992).

Outros fatores ligados diretamente com o ambiente onde ocorre a reação são importantes na estabilidade dos quelatos. Entre eles, destaca-se o pH do meio. Uma vez que o agente quelante é uma base de Lewis, ele reagirá com um ácido de Lewis, formando uma ligação covalente coordenada inclusive com o íon hidrogênio. O íon hidrogênio é capaz de competir com o íon metálico pelo mesmo lugar do quelante nos casos em que a constante de equilíbrio é muito baixa (MARSCHNER, 1991).

Outras funcionalidades, tais como grupos com o nitrogênio (N) podem ser introduzidos na superfície do biocarvão. A natureza das funcionalidades contendo grupos funcionais nitrogenados difere dependendo da temperatura utilizada no processo de pirólise, bem como a matéria-prima empregada. Estudos relatam a proeminência de estruturas contendo amidas e aminas aromáticas em temperaturas baixas (400-700 °C), enquanto que, grupos piridina e pirrol dominavam a altas temperaturas (> 700 °C) (SEREDYCH, 2008).

Os tratamentos realizados com a finalidade de aumentar o teor de nitrogênio na superfície do biocarvão mostraram uma melhoria da basicidade da superfície. O nitrogênio pode ser introduzido em duas formas: i) pela reação da matriz carbonácea com um reagente que contém nitrogênio, como por exemplo, amônia, ureia, melamina, ou ii) a partir de um precursor contendo nitrogênio (MONTES-MORÁN et al., 2004).

A introdução de grupos funcionais contendo nitrogênio aumenta a polaridade da superfície de materiais carbonáceos e suas interações específicas com espécies polares através de forças eletrostáticas ou de ligação de hidrogênio (STÖHR et al., 1991).

3.7.1.2.3. Proliferação de Micro-organismos

A interação dos micro-organismos com o carvão ainda não é bem compreendida, e os organismos envolvidos na degradação do carvão são desconhecidos até o presente momento, sendo que as taxas de decomposição microbiana ainda têm de ser quantificadas. Estudos sobre a atividade biológica dos micro-organismos presentes no carvão indicam que o carvão pode ser utilizado pelas comunidades microbianas do solo diretamente como plataforma de troca de nutrientes (GROSSMAN et al., 2006).

Nos últimos anos tem se discutido muito sobre o fenômeno mais conhecido como “efeito priming”. Hamer et al., (2004), estimou as taxas de decomposição baseadas nos fluxos de CO₂ a partir da aplicação de biocarvão em areia. De acordo com a origem do carvão, obteve-se mineralização entre 0,3 e 0,8 % do material, durante 60 dias a 20 °C. O autor também demonstrou que a adição de uma fonte de C facilmente decomponível (glucose) pode ter auxiliado na decomposição do C pirogênico em mais de 1,2 % no mesmo período. Tal efeito leva-nos a admitir que em solos, as taxas de decomposição podem ser diferentes das incubações feitas em areia. Os autores propuseram que o efeito do material carbonizado ocorreu em razão da maior área superficial para o crescimento e atividade microbiana e não pela disponibilidade de maior quantidade de carbono, pois o carbono pirogênico, tendo uma estrutura altamente aromática, não é prontamente disponível para a microbiota como fonte de energia.

Logo, ainda não se sabe ao certo se a aplicação do biocarvão promove algum tipo de desestabilização no C nativo do solo, presente anteriormente à aplicação do material, ou se a adição de matéria orgânica facilmente decomponível acelera a decomposição do biocarvão aplicado ao solo, resultando em emissões de CO₂ para a atmosfera.

Steiner, et al. (2007) demonstraram que a aplicação de biocarvão ao solo aumenta a biomassa microbiana, bem como a atividade microbiana basal. O aumento da atividade microbiana foi associado com o aumento da capacidade de retenção de água do solo, juntamente com o aumento da biomassa microbiana.

3.7.1.3. Biocarvão Retendo Água e Nutrientes

Os mecanismos que levam o biocarvão a prover melhorias na retenção de água são relativamente simples. A retenção de água é determinada pela distribuição e conectividade dos poros de médio tamanho do solo, que são regulados pelo tamanho das partículas (textura), combinado com as características estruturais (agregação) e conteúdo em matéria orgânica. Devido à porosidade característica do carvão e, conseqüentemente, a sua alta superfície específica, a capacidade de retenção de água, especialmente em solos de textura arenosa, pode aumentar significativamente. A estrutura aromática do biocarvão, que tem características hidrofóbicas, pode reduzir a penetração de água nos

espaços porosos dos agregados do solo, aumentando assim a estabilidade dos agregados. (GLASER et al., 2002; KARHU et al., 2011). Além dessa interação física, a retenção de água pode ocorrer via ligação de hidrogênio, como mostra a Figura 7 A.

O efeito indireto relaciona-se com a hipótese de que a aplicação de biocarvão ao solo melhora a agregação ou a estrutura do mesmo. O biocarvão pode afetar a agregação do solo devido às interações com a matéria orgânica do solo, estruturas macromoleculares inorgânicas, minerais e microrganismos, o que pode, por exemplo, evitar desmoronamentos de terrenos durante períodos chuvosos (Figura 7 B) (Rezende et al., 2011).

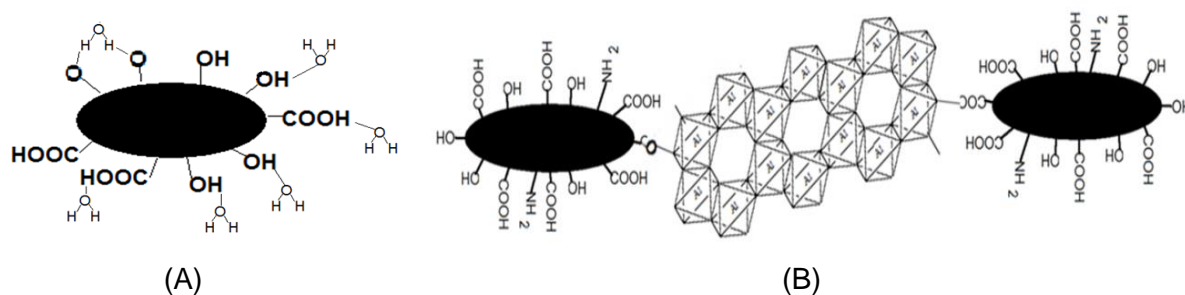


Figura 7. Esquemática do biocarvão com estrutura interna inerte e estrutura periférica funcionalizada (A) retendo água e (B) estruturando o solo.

Fonte: Rezende et al., 2011.

A utilização do biocarvão como fonte de nutrientes depende da presença destes na biomassa precursora e do processo de carbonização a que foi submetido. Parte dos nutrientes presentes no material precursor pode ser volatilizada ou transportada junto com os gases e líquidos produzidos durante o processo de pirólise. A porção remanescente no biocarvão pode estar, ou não, em formas disponíveis para as plantas dentro de um curto prazo. Geralmente, os metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes no biocarvão são facilmente extraíveis com água, porém, em materiais ricos em silício, eles podem ficar retidos dentro dos silicatos (YU et al., 2005). A disponibilidade de nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S) tende a diminuir com o aumento da temperatura de pirólise. Estes elementos podem ser incorporados nos anéis aromáticos como heteroátomos, como discutido na sessão 3.7., ou ainda, podem formar compostos de baixa solubilidade (SPARKS, 1995; BRENNAN et al., 2001; SILBER et al., 2010).

Os benefícios e a melhoria da disponibilidade dos nutrientes dependem principalmente do pH e da força iônica da solução do solo, como é o caso do cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K). O P é liberado com a diminuição do pH, o que também ocorre com o K mas em proporções menores. Quanto ao Ca e Mg, o biocarvão não pode atender a longo prazo as necessidades da planta pois estes só são liberados em solos

ácidos (em solos neutros a alcalinos a concentração de Ca e Mg aumenta) (BRENNAN et al., 2001; SILBER et al., 2010).

O nitrogênio (N), constituinte de todas as proteínas, é essencial para o crescimento das plantas. O alto teor de C do biocarvão associado aos teores relativamente baixos de N pode resultar em razão C/N muito variável, influenciando as propriedades recalcitrantes do biocarvão e também o tipo de C e N liberados durante a mineralização. No caso de um biocarvão com razão C/N elevada espera-se que ocorra a imobilização de N, induzindo a deficiência deste nas plantas, indicando que a aplicação de altas doses de biocarvão pode anular o efeito da adubação nitrogenada. A natureza recalcitrante do carbono restringe a imobilização de nitrogênio (TOPOLIANTZ et al., 2005; LEHMANN & JOSEPH, 2009; DIAS et al., 2010).

3.7.1.4. Biocarvão como Adsorvente de Poluentes

Um dos métodos mais populares e eficazes para a recuperação de metais tóxicos é a adsorção, principalmente pela flexibilidade de operação, assim, vários adsorventes são utilizados para remoção de íons metálicos tóxicos de efluentes industriais (PANG et al., 2011). Gupta e Bhattacharrya (2012), afirmam que o método de adsorção é considerado uma das melhores tecnologias para remoção de metais tóxicos em todo o mundo. Uma variedade de biomateriais, tais como bactérias, leveduras, algas e fungos, resíduos de laranja, casca de caranguejo, têm sido utilizados com sucesso como adsorventes de metais tóxicos em ambientes aquáticos. O carvão ativado adsorvente é preferido para a remoção de poluentes, mas a sua aplicação é limitada, devido ao seu elevado custo (KIM et al., 2005).

A adsorção resulta de interações eletrostáticas e também da formação de complexos entre íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície do material, quando estes exibem alguma afinidade química pelo metal. Neste mesmo sentido, Pietrobelli (2007), afirma que a adsorção consiste em um processo de separação relativamente simples, envolvendo o contato de uma fase fluída livre (líquida), com uma fase rígida permanente (adsorvente), granulada, que tem a propriedade de reter os metais tóxicos contidos no fluído. Como o metal concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for essa superfície, maior será a eficiência da adsorção.

Dentre os materiais utilizados como adsorventes, o biocarvão tem recebido especial atenção de pesquisadores recentemente, principalmente por ser um adsorvente de baixo custo e com propriedades físico-químicas adequadas para o processo de adsorção (INYANG et al., 2012). Além disso, a utilização de biocarvão como adsorvente de metais tóxicos é atraente por sua elevada disponibilidade a partir de materiais renováveis, baixo custo e possibilidade de reutilização.

Inyang e colaboradores (2012) avaliaram que os biocarvões (obtidos de resíduos de laticínios e polpa de beterraba) foram eficazes na remoção de uma mistura de quatro metais pesados (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , e Cd^{2+}) a partir de soluções aquosas. No mesmo ano, Freddo et al., avaliaram a concentração de elementos potencialmente tóxicos, especificamente, metais, metaloides e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em diferentes biocarvões produzidos a partir de pau-brasil, palha de arroz, milho e de bambu. Os resultados obtidos sugerem que os impactos ambientais atribuíveis a metais, metaloides e HPA associados com biocarvão após a sua aplicação ao solo é susceptível de ser mínima.

Neste sentido, Beesley e colaboradores (2013), avaliaram a disponibilidade, absorção e potencial de transferência de arsênio para o tomateiro (*Solanum lycopersicum* L.) em solos fertilizados e não fertilizados com e sem adição de biocarvão. Observou-se que o biocarvão aumentou significativamente as concentrações de arsênio na água intersticial, enquanto que as concentrações nas raízes e parte aérea do tomateiro foram significativamente reduzidas em comparação com o controle sem biocarvão, indicando que a solubilidade e mobilidade do arsênio foram aumentadas pela adição de biocarvão para este solo, mas a absorção pela planta foi reduzida, e o risco de toxicidade consequentemente tornou-se insignificante segundo os autores.

Em um estudo de caso na aldeia Miaoqian, em Longyan, na China, Khan e colaboradores (2014) verificaram que a aplicação de biocarvão no solo pode reduzir o risco de câncer. O consumo de arroz contaminado com elementos potencialmente tóxicos originou a expressão "O câncer de Villages," região marcada pelas atividades de mineração. Verificou-se nesse estudo, que a aplicação do biocarvão diminuiu a ingestão diária, associada com o consumo de arroz, dos elementos potencialmente tóxicos, incluindo: arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cobre (Cu), o chumbo (Pb), manganês (Mn) e zinco (Zn), sugerindo que o biocarvão poderia ser uma alternativa para a correção do solo, com a finalidade de mitigar a exposição de elementos potencialmente tóxicos, através do consumo de arroz nesta região da China.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparo da Matéria-prima

Os finos de carvão vegetal (CV) oriundos de uma indústria siderúrgica foram pulverizados utilizando-se um moinho de bolas da marca BP Engenharia, modelo CB2T, com bolas de porcelana de cerca de 3 cm de diâmetro, por 30 minutos. Posteriormente, o material foi peneirado em peneira de 60 mesh para uniformizar a granulometria e então seco em estufa a 70 °C por 24 horas.

4.2. Rotas de Funcionalização

4.2.1. Oxidação/Nitração com Ácido Nítrico (N)

Foram pesados 5 g de carvão em um balão de duas bocas, nas quais, sob agitação constante, foi feito o gotejamento de 50 mL de solução aquosa de HNO_3 (Quimis), por uma das bocas do balão, em três diferentes concentrações: 6 mol L^{-1} , 9 mol L^{-1} e 12 mol L^{-1} . Logo após o processo de gotejamento, a mistura de cada concentração usada, foi mantida em refluxo sob agitação constante por três diferentes períodos de tempo: 1, 3 e 6 horas, ambos, a 90 °C (Rota adaptada de Nasser & Hendawy, 2003 e Fukamachi, 2007). As amostras foram denominadas conforme as diferentes concentrações e tempo de reação, como indicado abaixo:

- 6 mol L^{-1} – 1 h, 3 h e 6 h, respectivamente (N1, N2 e N3);
- 9 mol L^{-1} – 1 h, 3 h e 6 h, respectivamente (N4, N5 e N6);
- 12 mol L^{-1} – 1 h, 3 h e 6 h, respectivamente (N7, N8 e N9).

O esquema simplificado do método de funcionalização com HNO_3 é mostrado na Figura 8:

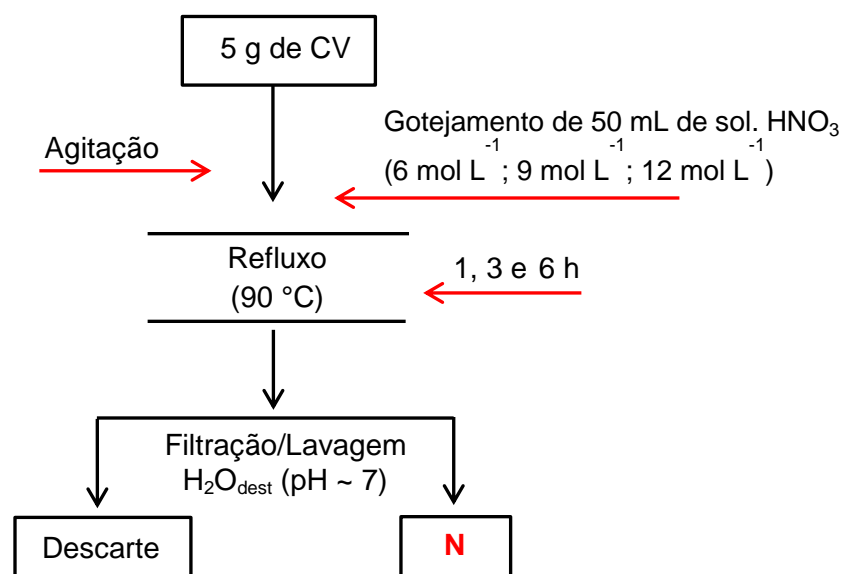


Figura 8. Esquema de funcionalização dos finos de carvão vegetal utilizando-se solução de HNO_3 .

4.2.2. Oxidação/Nitração com Mistura Sulfonítrica (MSN)

Três diferentes métodos foram utilizados para a oxidação dos finos de carvão por MSN baseadas na metodologia utilizada por Zhang et al., 2008 e Chiang et al., 2011:

- **Método 1:** Empregou-se uma mistura das soluções aquosas de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (Quimis), ambas a 5 mol L^{-1} (2:1 v/v) – MSN1 (3 h) e MSN2 (6 h de reação).
- **Método 2:** Utilizou-se uma mistura da solução aquosa de H_2SO_4 (10 mol L^{-1}) com HNO_3 (5 mol L^{-1}), na proporção 2:1 v/v – MSN3 (3 h) e MSN4 (6 h de reação).
- **Método 3:** Uma mistura das soluções aquosas de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, ambas a 10 mol L^{-1} (2:1 v/v) foi empregada neste método – MSN5 (3 h) e MSN6 (6 h de reação).

Todos os procedimentos foram executados em balão de duas bocas e mantidos em refluxo sob agitação constante por dois diferentes períodos de tempo: 3 e 6 horas, a 90°C .

Em seguida, na Figura 9, pode ser visto um esquema do método de funcionalização MSN:

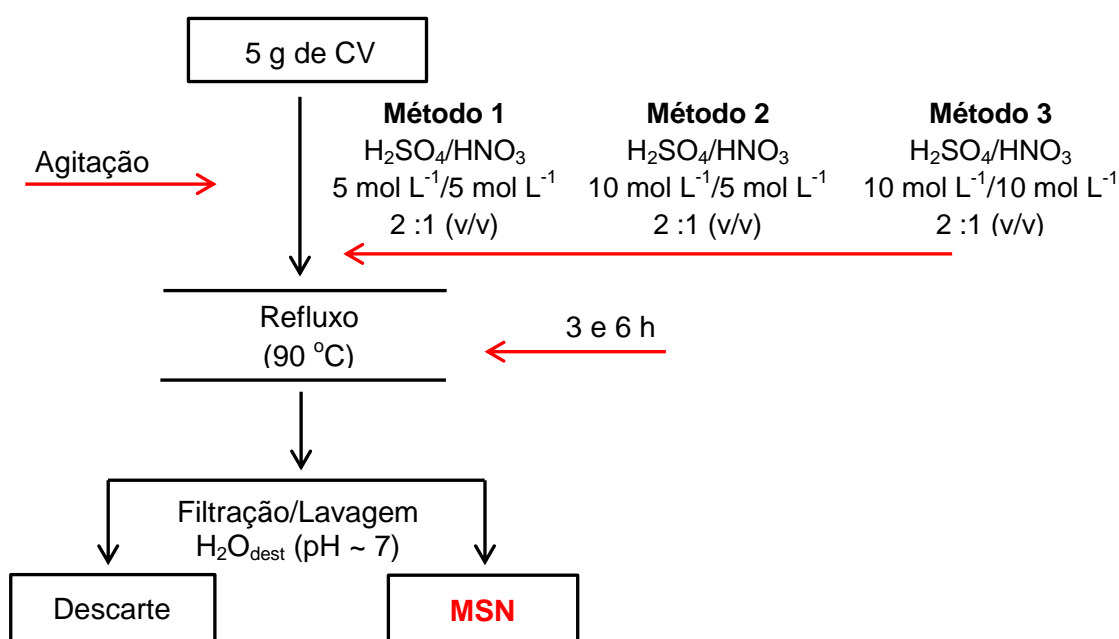
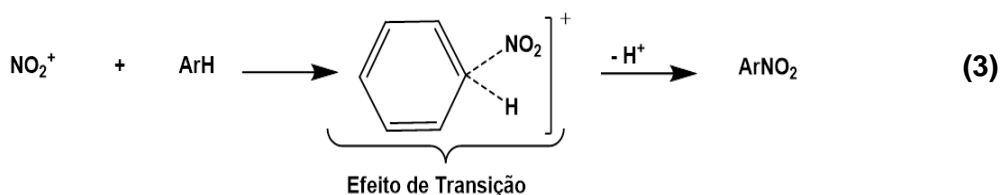
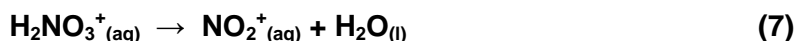
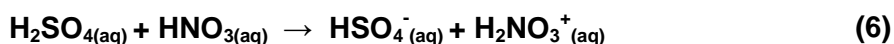
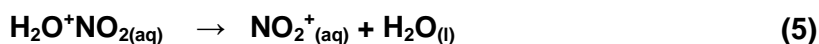


Figura 9. Esquema de funcionalização dos finos de carvão vegetal utilizando-se solução $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$.

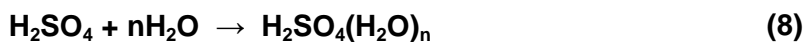
O mecanismo comumente aceito, para a nitração de compostos aromáticos é o de substituição eletrofílica, no qual o íon nitrônio (NO_2^+) é o principal agente nitrante (reação 3). Enquanto que para compostos alifáticos, o mecanismo mais comum é o de nitração via radicais livres. A nitração do anel aromático o desativa, dificultando novas nitrações no mesmo anel (CARDOSO et al., 2001).



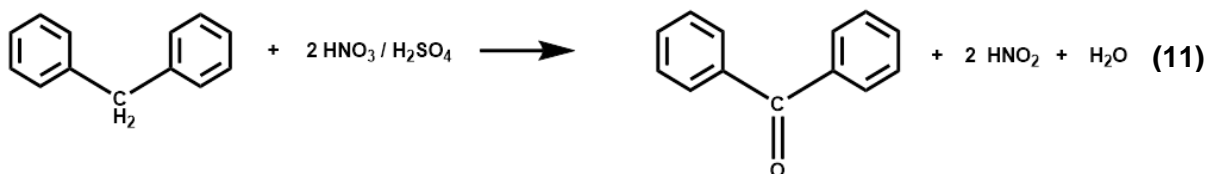
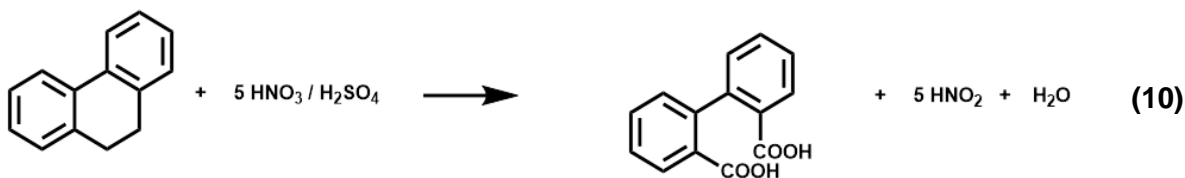
Em um primeiro momento, ocorre a geração do íon nitrônio, utilizando-se tanto o ácido nítrico, quanto a mistura sulfonítrica, como dada nas reações a seguir:



Na mistura sulfonítrica, o ácido sulfúrico pode ser utilizado com a função de reter água e liberar o sal nitrato de nitrônio (reações 8 e 9).



Juntamente ao processo de nitratação, a formação de grupos dicarboxílicos pode ocorrer na porção alifática da molécula, especialmente se as cadeias laterais consistem de mais de um átomo de carbono (reação 10). A reação é iniciada pela quebra da ligação C-C na posição α do átomo de carbono benzílico. Assim como é possível ocorrer reações de oxidação envolvendo o grupo metileno (CH_2), resultando na formação de uma cetona (reação 11) (CHINGOMBE et al., 2005).



4.2.3. Oxidação a partir do processo catalítico $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se)

Uma massa de 4 g de carvão foi adicionada a um balão de duas bocas junto a 0,1 g de SeO_2 99 % (Sigma-Aldrich). Ainda foram adicionados 3 diferentes volumes de H_2O_2 a 35 % (Vetec), correspondendo a três métodos de funcionalização:

- 12 mL (Se12);
- 20 mL (Se20);
- 40 mL (Se40).

A cada mistura foram adicionados 100 mL de água destilada. As reações foram mantidas sob refluxo por 1 hora, agitando-se constantemente, a 40 °C (Rota adaptada de Yudovich & Ketris, 2006 e Chang, et al, 2010).

Esta etapa experimental é representada na Figura 10 abaixo.

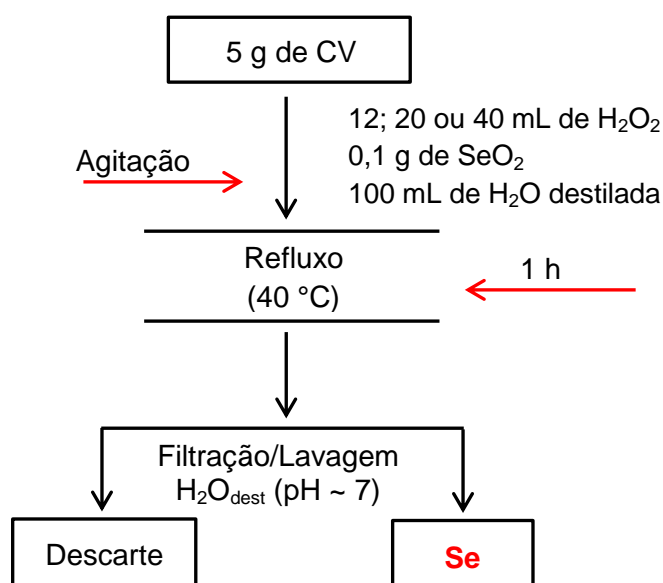
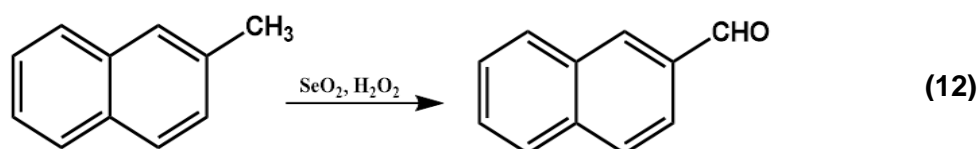


Figura 10. Esquema de funcionalização dos finos de carvão vegetal utilizando-se processo catalítico $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

O SeO_2 , bastante usado na síntese orgânica, é valorizado como oxidante e catalisador, porém, seu uso é restrito a pequenas quantidades, devido a sua alta toxicidade. Isso vale especialmente para sua forma dissolvida, o ácido selênico (H_2SeO_4), que pode gerar problemas ambientais.

A reação oxidante do SeO_2 junto ao H_2O_2 percorre por estados radicalares. Os grupos metila (CH_3) ou metileno ($:\text{CH}_2$), ligados ao anel aromático ou grupos heterocíclicos, podem ser convertidos em grupos carbonílicos de ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, ésteres ou amidas, como dado na reação 12:



4.2.4. Eletro-oxidação (ele)

Para a funcionalização eletroquímica utilizou-se uma fonte de alimentação elétrica Icel Manaus, modelo PS-4000. O método foi adaptado do trabalho de Patil e colaboradores (2006) propondo a funcionalização dos finos de carvão a partir de dois métodos distintos:

- **Método 1 (eleN):** À célula eletroquímica (béquer de 100 mL) foram adicionados 6 g de carvão e 50 mL de solução aquosa de HNO_3 (1 mol L^{-1}), e então foram inseridos os eletrodos de platina no formato retangular nas dimensões de 1,5 cm de largura e 3 cm de altura.

- **Método 2 (eleS):** Utilizando-se o mesmo sistema, agora, empregou-se outro meio reacional, composto por 6 g de carvão e 50 mL de solução aquosa de H_2SO_4 (1 mol L^{-1}).

Nos dois métodos o sistema foi mantido sob agitação de 400 rpm, por 1 hora, e à temperatura de 25°C , fornecendo-se corrente fixa de 2,00 A.

O esquema do procedimento realizado é apresentado na Figura 11.

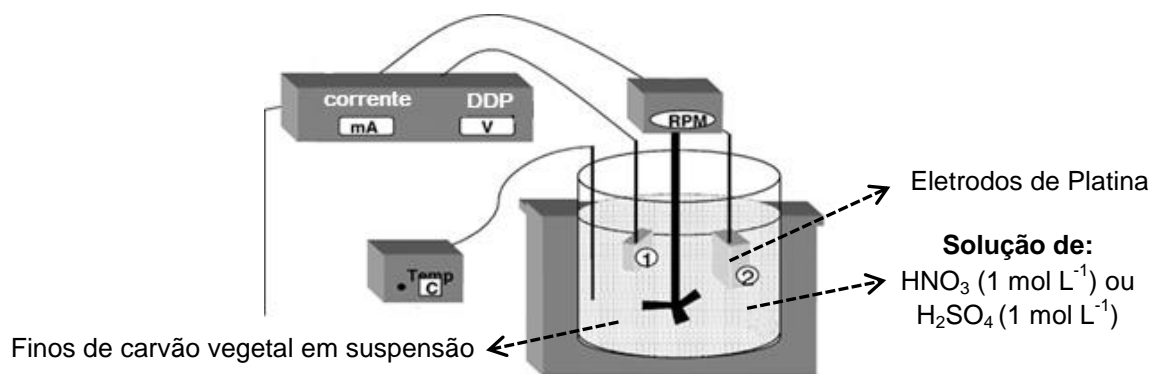
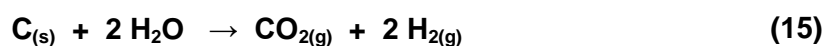
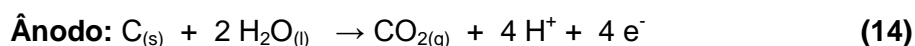
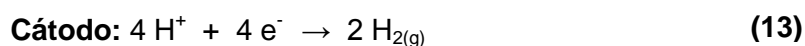


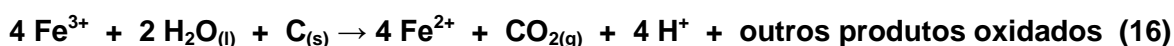
Figura 11. Representação esquemática do sistema usado para eletro-oxidação das suspensões de finos de carvão vegetal.

Fonte: Adaptado de Patil et al., 2006.

Esse processo eletroquímico gera $\text{CO}_{2(g)}$ e $\text{H}_{2(g)}$ no ânodo e no cátodo, respectivamente, como dado nas reações a seguir:



A funcionalização pode ocorrer por via química, na qual a corrente elétrica pode eletro-oxidar a superfície do carvão gerando grupos funcionais, tais como –OH, C–O–C e COOH. Ou ainda, de acordo com Dhooge et al. (1982), a oxidação da suspensão de carvão é devido aos íons Fe (II) lixiviado em solução a partir do material carbonáceo. O par redox Fe (III)/Fe (II) atuaria como um transportador de cargas entre o ânodo e as partículas de carvão. O Fe (II) seria oxidado eletroliticamente para Fe (III) no ânodo, que oxidaria o carvão para vários produtos (sítios oxidados na superfície do carvão), incluindo o CO_{2(g)}, conforme a reação abaixo:



Todos os materiais obtidos a partir das quatro diferentes rotas de funcionalização, foram lavados sucessivas vezes com água destilada, até ser alcançado pH ~ 7. E logo após foram levados a estufa para secagem a 110 °C por 12 horas. Após a secagem, as amostras foram mantidas em dessecador.

4.3. Obtenção de grupos amina (–NH₂) por Redução dos grupos nitro (–NO₂)

Os produtos obtidos nas rotas associadas à nitração (N e MSN) foram posteriormente submetidas a um processo de redução dos grupos nitro (–NO₂) a grupos amino (–NH₂), a partir dos agentes redutores HCl/Fe (Rota adaptada de Wang et al., 2010).

Em um balão de fundo redondo adicionou-se 0,50 g de carvão nitrado, 0,80 g de palha de aço comercial (Lorenzan), 2 mL de HCl P.A. da marca Dinâmica e 50 mL de água destilada. Em seguida, a mistura foi desareada por passagem de fluxo de nitrogênio (N₂) por 5 minutos. Logo após, acoplou-se ao balão de fundo redondo um condensador de refluxo com um balão de borracha flexível cheio de argônio (Ar) na parte superior. Assim, sob atmosfera de argônio, a mistura foi mantida por 3 horas sob agitação, a 90 °C. Posteriormente, as amostras foram lavadas com água destilada, seguida de filtração até ser alcançado pH ~ 7.

As amostras foram então levadas à estufa para secagem a 110 °C por 12 horas, e depois mantidas em dessecador.

A Figura 12 mostra um esquema do caminho de reação para a introdução de grupos nitro nos finos de carvão vegetal e a transformação dos grupos nitro em grupos amino.

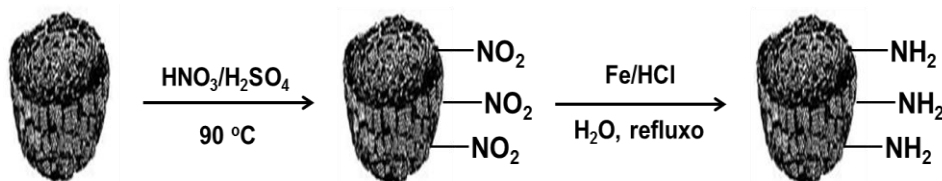


Figura 12. Esquema de obtenção de grupos amino ($-\text{NH}_2$) a partir da redução dos grupos nitro ($-\text{NO}_2$) das amostras nitradas (N) e (MSN).

4.4. Ensaio de Adsorção de Azul de Metileno (AM)

O corante AM (Figura 13) é uma molécula utilizada como “modelo” em diversos estudos de adsorção, sobretudo em materiais carbonáceos, pois permite inferir sobre a estrutura de mesoporosidade e capacidade de troca de cátions (CTC) com a superfície.

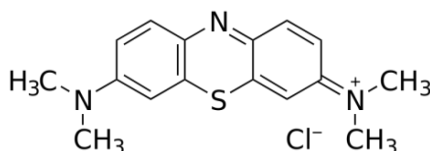


Figura 13. Estrutura molecular do azul de metileno.

Visando estudar o processo de adsorção de AM, inicialmente foram feitas varreduras na região do visível utilizando soluções de AM (em solução aquosa 0,25 % de ácido acético) nas concentrações de 0,60, 1,80, 2,40, 3,00, 3,60 e 4,20 mg L^{-1} , conforme mostra a Figura 14 A. Com base nos sinais de absorvância no comprimento de onda de 665 nm, foi construída uma curva analítica de acordo com a Figura 14 B. As medidas de absorvância foram realizadas em cubetas de quartzo, utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC.

Empregou-se uma adaptação do procedimento CEFIC: European Council of Chemical Manufacturers' Federations (2011), na qual 0,40 g de cada amostra de carvão ($\text{pH} \sim 7$) foi seca em estufa a 120°C por uma hora, e em seguida, adicionou-se 40 mL da solução de AM (em solução aquosa 5 % de ácido acético) $1,200 \text{ mg L}^{-1}$, em um erlenmeyer de rolha esmerilhada, o qual foi fechado e colocado em uma incubadora refrigerada com agitação (TE - 421 TECNAL), para agitação a 150 rpm por 30 min a 25°C . Ao término desta agitação a amostra foi filtrada em papel filtro para reter o carvão, para posterior diluição do filtrado (1:100) e leitura em 665 nm em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

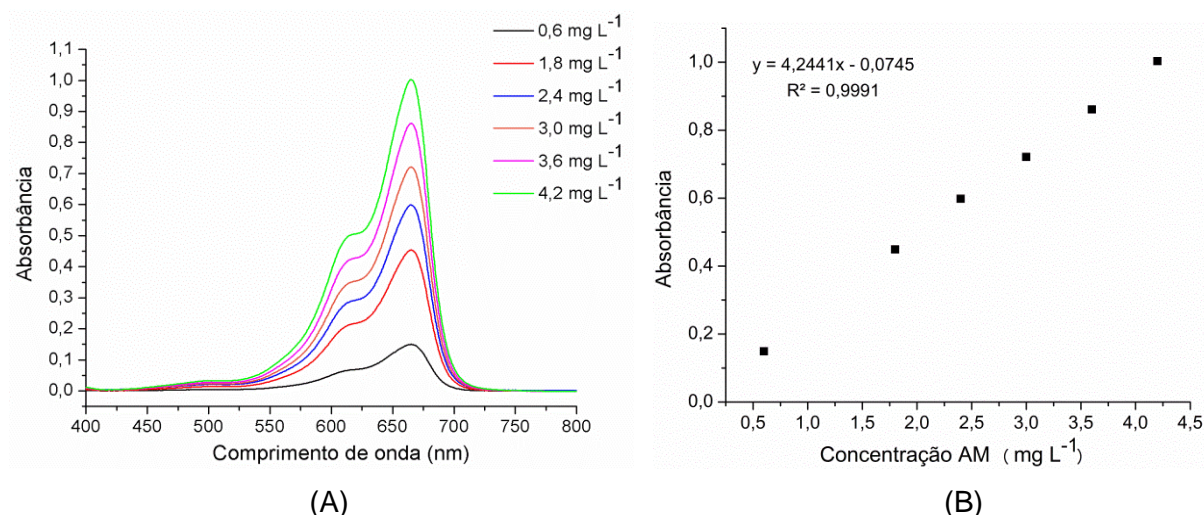


Figura 14. (A) Espectros de diferentes soluções de AM para determinação das absorvâncias em $\lambda_m = 655$ nm utilizadas na construção da curva. (B) Curva analítica construída para cálculo da concentração do AM remanescente.

Obtendo-se o resultado de concentração da solução remanescente, C_r , esta foi subtraída da concentração inicial, C_i , e multiplicada pelo volume, V , para ter como resultado a massa adsorvida. Este valor dividido pela massa de carvão, m , fornece a massa de AM retida, X/M (em miligramas), por grama de carvão ativado.

A massa de corante adsorvido por grama de sólido é dado por:

$$\frac{X}{M} = |C_i - C_r| \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

Onde: C_i = concentração inicial da solução em mg L⁻¹

C_r = concentração remanescente obtida no espectrofotômetro em mg L⁻¹

V = volume da solução utilizada em L

m = massa de carvão utilizada em g

4.5. Estudo dos carvões funcionalizados por complexação com VO^{2+} e Cu^{2+}

Os complexos foram preparados reagindo-se 0,10 g dos carvões funcionalizados com 25 mL das soluções aquosas (0,10 mol L⁻¹) de cada um dos seguintes sais: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich) e $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (Sigma-Aldrich). As misturas foram mantidas sob agitação constante (150 rpm) em uma incubadora refrigerada (TE - 421 TECNAL), a 25 °C, por um período de 24 horas. Posteriormente, o conteúdo foi centrifugado (3000 rpm) por 10 min. Em seguida, os complexos foram lavados com solução 0,05 mol L⁻¹ de HCl (Vetec), sendo que, a cada ciclo de lavagem o conteúdo era novamente centrifugado. Após as lavagens ácidas (geralmente cerca de quatro

lavagens), os complexos foram lavados com água deionizada (duas lavagens). A seguir, foram secos em estufa a 60 °C por 12 horas e armazenados em um dessecador (Metodologia adaptada de Stainsack et al., 2003).

4.6. Métodos de Caracterização

4.6.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e por Reflectância Difusa (DRIFT)

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Departamento de Química – DQ/UFPR em espectrofotômetro Bomen, modelo MB-100, configurado como padrão para trabalho na região de IR médio 4000-400 cm⁻¹, mediante o uso de pastilhas de KBr (Aldrich), com acumulação de 32 varreduras e resolução de 2 cm⁻¹.

Os espectros FTIR por reflectância difusa (DRIFT) também foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Utilizou-se o equipamento Bruker Vertex 70. Cada espectro foi adquirido com uma média de 64 varreduras, com resolução de 2 cm⁻¹.

Os espectros DRIFT registrados foram convertidos em unidades Kubelka-Munk (KM). A equação original de Kubelka-Munk relaciona a refletância difusa absoluta (R) com os coeficientes de espalhamento, s, e absorção molar, k, conforme a equação 2:

$$f(KM) = \frac{(1 - R)^2}{2 R} = \frac{k}{s} \quad (2)$$

A fim de aumentar a resolução das curvas espectrais, foi aplicada a segunda derivada da função Kubelka-Munk, f(K-M) (NICOLINI et al., 2009), usando o software comercial OriginPro® 7.0.

4.6.2. Análise Elementar

As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP (CA/IQ/USP) com o equipamento Elemental Analyzer 2400 CHN – Perkin Elmer. Nestas análises foram obtidos os teores de C, H e N.

4.6.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros foram registrados no Laboratório Multiusuário de RMN de sólidos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - IQ-UFRJ. As amostras dos carvões foram caracterizadas por RMN de ¹³C no estado sólido, em um equipamento Bruker, modelo Avance III 400WB (9,4 T), com sonda de 3,2 mm de três canais, porta

amostra de 3,2 mm, com tampa de Vespel e velocidade de rotação de 15000 Hz. Os espectros foram obtidos empregando-se a sequência de pulso de polarização cruzada, com pulso $\pi/2$, com tempo de contato de 1000 μ s, intervalo entre os pulsos de 5 s, número de acumulações de 3062 e tempo de análise por amostra de 300 min. A referência adotada foi o C=O da glicina (176,0 ppm) para a medida dos deslocamentos químicos.

4.6.4. Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro Renishaw Raman série H02910 acoplado a um microscópio óptico Leica DMLM com radiação incidente de 1 μ m, pelo uso de laser de 514 nm como fonte de excitação, com potência de 20 mW. Os espectros foram obtidos na região de 2000 - 200 cm^{-1} . As análises foram realizadas no DQ/UFPR.

4.6.5. Difração de Raios X (DRX)

Os dados de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com geometria Bragg-Brentano com tubo de cobre, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, operando a 40 kV e 30 mA. Os ângulos de varredura variando de 10 a 80 ° (2θ) corridos em 35 minutos (velocidade de 2° min^{-1}). Os difratogramas experimentais foram interpretados com auxílio do software Philips X'Pert-HighScore Plus 2.2b, 2006, através de comparação com padrões de referência do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD), presentes no banco de informações do software. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de raios X do grupo de pesquisa em materiais funcionais e estruturais, localizado no C-LABMU (complexo de laboratórios multiusuário) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.6.6. Análise Térmica (TG/DTG)

As medidas de análise térmica, TG/DTG, foram realizadas em equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851, em atmosfera estática de ar, obtendo-se as curvas de análise térmica em taxa constante de aquecimento de 5 °C/min e intervalo de temperatura de 25 °C a 950 °C. As medidas foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rocha (LAMIR/UFPR).

4.6.7. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR em temperatura ambiente (~ 300 K) foram obtidos em espectrômetro Bruker EMX operando em banda-X (~ 9,5 GHz) empregando 100 kHz de

frequência de modulação e varredura de campo de 5000 G. Os valores dos parâmetros de EPR foram obtidos por tratamento com o auxílio dos softwares Bruker WinEPR e SimFonia. Todas as medidas foram realizadas no DQ/UFPR.

4.6.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Ultravioleta – Visível (DRUV-Vis)

As análises de amostras sólidas foram feitas utilizando-se espectrofotômetro Perkin Elmer UV/Vis Lambda 900, equipado com o acessório de esfera de integração. Os espectros de reflectância foram obtidos na região de 190-900 nm, e posteriormente foram tratados com a função de Kubelka - Munk. As análises foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco – PR.

4.6.9. Medida de Área Superficial – Método BET

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um analisador de sorção de gás QUANTACHROME, modelo NovaWin 1994-2007. As amostras foram pré-tratadas com aquecimento a 120 °C, a vácuo, durante duas horas. As análises foram feitas em temperatura de 77,3 K com uso de nitrogênio líquido. As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas utilizando o método com pontos-múltiplos Brunauer-Emmet-Teller (BET). As análises foram realizadas no DQ/UFPR.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Rotas de Funcionalização

5.1.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR (Figura 15) revelam que todas as amostras de carvão tratadas apresentaram um maior número de bandas no espectro quando comparadas a amostra controle (CV), evidenciando a funcionalização química promovida pelos processos oxidantes.

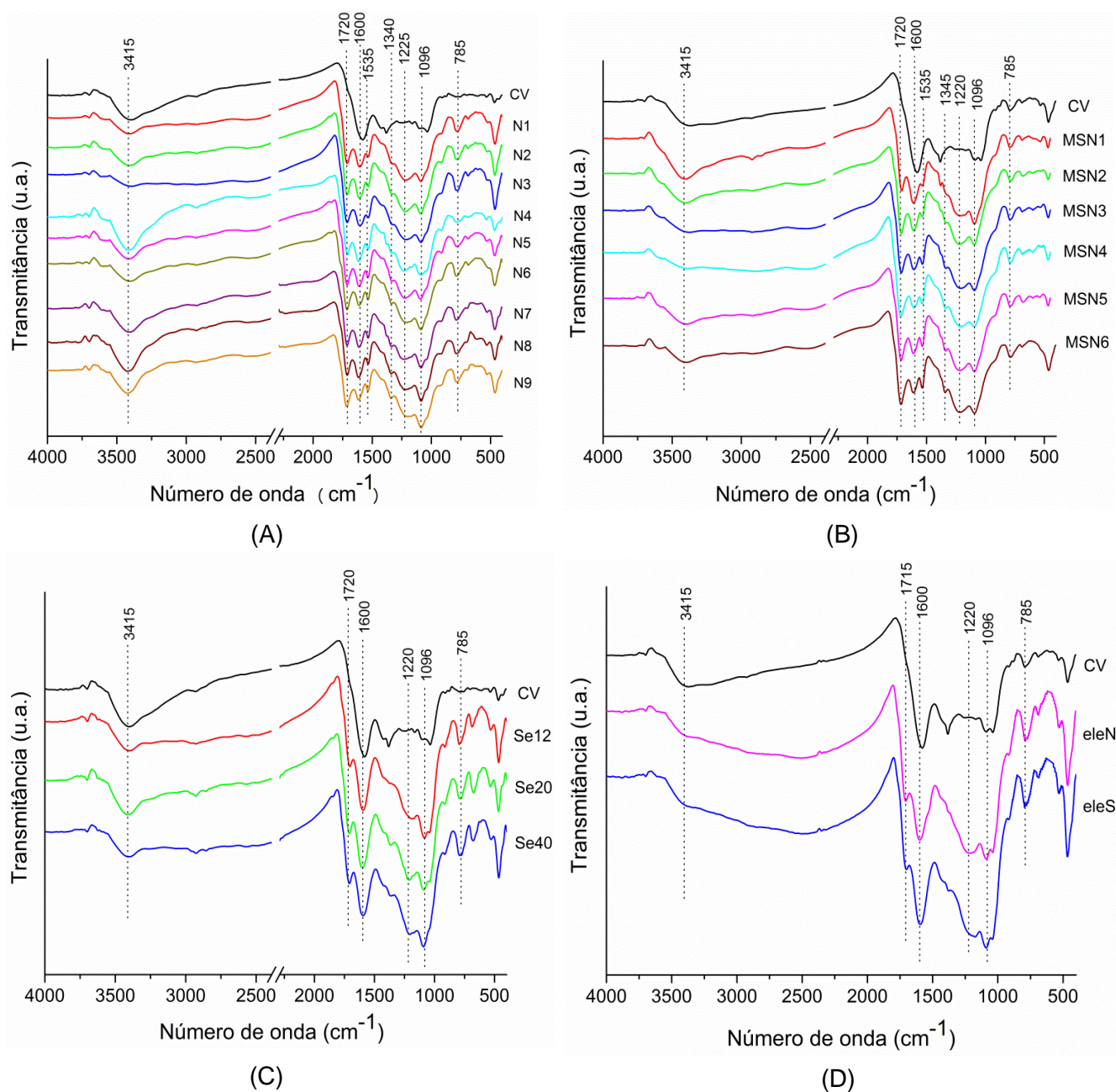


Figura 15. (A) Espectros de FTIR das amostras controle (CV), tratadas com HNO₃ (N); (B) com H₂SO₄/HNO₃ (MSN); (C) com SeO₂/H₂O₂ (Se) e (D) eletro-oxidadas (ele).

Todos os espectros exibem uma banda larga em cerca de 3415 cm^{-1} , geralmente atribuída a deformação axial de O–H de grupos funcionais como: ácidos carboxílicos, fenóis, álcoois e água adsorvida presentes na estrutura do carvão vegetal (GREEN & MANAHAN, 1979; DICK et al., 2002; BENITES et al., 2005; MAHALAKSHMY et al., 2009). Ou ainda, pode sugerir a presença de grupamentos –OH de silanois (Si–OH) e siloxanos (Si–O–Si) (SILVERSTEIN, 1994; PRASETYOKO et al., 2006; TABAK et al., 2007).

A amostra CV mostra um espectro dominado pela banda de absorção em 1600 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento C=C de anéis aromáticos, e deformação axial C–H de grupos metila (GREEN & MANAHAN, 1979; SILVERSTEIN, 1994; DICK et al., 2002; BENITES et al., 2005; MUNKHTSETSEG et al., 2007; FRANCIOSO et al., 2011). Porém, a região entre 1620 e 1600 cm^{-1} também pode ser atribuída ao estiramento C=O de cetonas conjugadas (–CO–CH₂–CO) ou (–CO–C=C–OH) e a deformação angular da água (BENITES et al., 2005).

As amostras funcionalizadas pelos tratamentos N e MSN (Figura 15 A e B) apresentaram em torno de 2500 cm^{-1} , o sobretom correspondente a banda em 1225 cm^{-1} de estiramento de grupos C–OH de ácidos carboxílicos (GREEN & MANAHAN, 1979; SILVERSTEIN, 1994; BENITES et al., 2005).

A banda de absorção em torno de 1720 cm^{-1} presente em todas as amostras tratadas pode ser atribuída ao estiramento C=O de lactonas, e mais provavelmente aos estiramentos C=O de grupos carboxílicos (COOH), uma vez que, grupos lactônicos seriam hidrolisados nas condições oxidantes do refluxo ácido (GREEN & MANAHAN, 1979; SILVERSTEIN, 1994; DICK et al., 2002; MUNKHTSETSEG et al., 2007; MAHALAKSHMY et al., 2009).

Bandas de estiramento C–O de COOH, e estiramento assimétrico C–OH também de COOH, são observadas na região entre 1220 - 1225 cm^{-1} somente nas amostras tratadas (STAINSACK et al., 2003). Todavia, esta banda também pode ser atribuída ao estiramento C–O de álcoois e fenóis (SILVERSTEIN, 1994; DICK et al., 2002). Os grupos carboxílicos e fenólicos são extremamente importantes para a reatividade do carvão no solo e capacidade em reter nutrientes, tal como, nas TPI (JARAMILLO et al., 2009).

A banda de absorção em 1096 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C–O de éteres e fenóis (GREEN & MANAHAN, 1979; SILVERSTEIN, 1994; DICK et al., 2002; MUNKHTSETSEG et al., 2007; MAHALAKSHMY et al., 2009). Ou ainda, pode ser atribuída às vibrações de estiramento assimétrico Si–O–Si (SILVERSTEIN, 1994; PRASETYOKO et al., 2006; TABAK et al., 2007).

Bandas características de grupos nitro ligados a anéis aromáticos (ϕ -NO₂) podem ser observadas nas amostras N e MSN (Figura 18 A e B) em torno de 1535 e 1340 cm⁻¹. Estas bandas correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo nitro, respectivamente (GREEN & MANAHAN, 1979; DICK et al., 2002; MAHALAKSHMY et al., 2009).

As bandas de absorção a cerca de 2900 e 785 cm⁻¹, pode ser atribuída a vibração C-H fora do plano, em estruturas aromáticas contendo ligações C-H adjacentes (SHARMA et al., 2010; FRANCIOSO et al., 2011), bem como, pode se referir ao estiramento simétrico do siloxano (Si-O-Si). As ligações do tipo Si-O, podem ser sugeridas pela presença da banda em 465 cm⁻¹ (SILVERSTEIN, 1994; PRASETYOKO et al., 2006; TABAK et al., 2007).

5.1.2. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Reflectância Difusa (DRIFT)

Os espectros de DRIFT (Figura 16) das amostras controle (CV) e funcionalizadas com os diferentes agentes oxidantes foram estudados no modo da segunda derivada da função de Kubelka-Munk com o propósito de se aumentar a resolução das curvas espectrais, principalmente na região entre 2000-1100 cm⁻¹, em que se observou a evolução do processo oxidante com os tratamentos adotados, dado que, nesta região, observou-se o aumento do número de bandas de absorção de grupos funcionais ausentes, ou presentes em pequenas proporções na amostra CV.

É possível verificar que a absorção em torno de 1720 cm⁻¹ atribuída ao estiramento C=O de grupos carboxílicos (COOH), é mais intensa para as amostras tratadas, evidenciando a funcionalização química promovida pelos processos oxidantes (GREEN & MANAHAN, 1979; SILVERSTEIN, 1994; DICK et al., 2002; MUNKHTSETSEG et al., 2007; MAHALAKSHMY et al., 2009).

A formação de grupos carboxílicos e fenólicos é confirmada pela presença da banda de absorção em aproximadamente 1220 cm⁻¹ (estiramento C-O de ácido carboxílicos, álcoois e fenóis), mais evidente nas amostras resultantes dos tratamentos (N) e (MSN) (GREEN & MANAHAN, 1979; SILVERSTEIN, 1994; DICK et al., 2002; MUNKHTSETSEG et al., 2007; MAHALAKSHMY et al., 2009).

Observou-se que com a aplicação do tratamento matemático, as bandas características de grupos ϕ -NO₂ em 1535 e 1345 cm⁻¹ tornaram-se mais definidas, as quais correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo -NO₂. Porém, a sobreposição de bandas dificultou a identificação da correta inflexão correspondente à absorção em 1535 cm⁻¹ (Figuras 16 A e B) (GREEN & MANAHAN, 1979; DICK et al., 2002; MAHALAKSHMY et al., 2009).

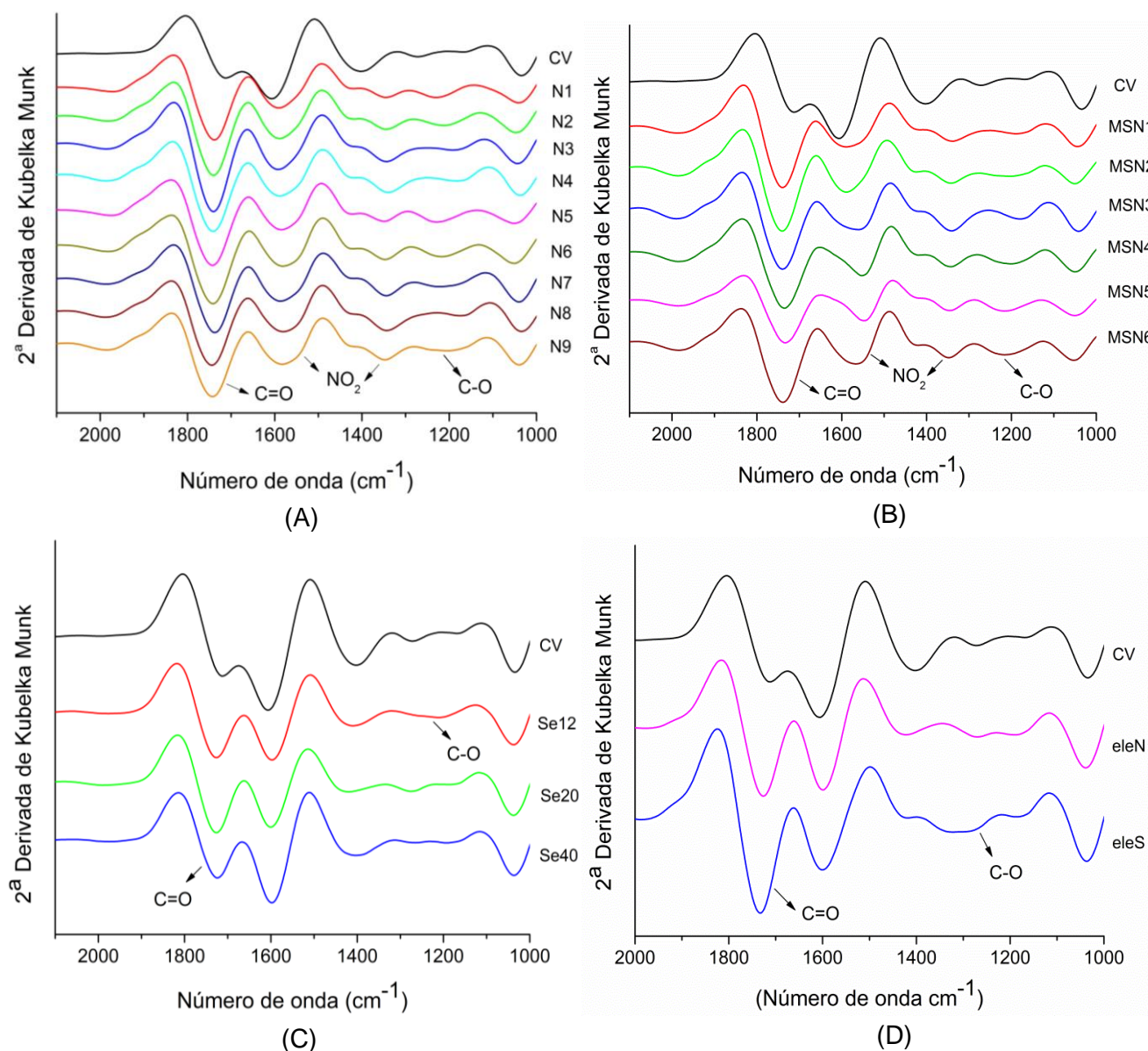


Figura 16. (A) Espectros de DRIFT das amostras controle (CV), tratadas com HNO₃ (N); (B) com H₂SO₄/HNO₃ (MSN); (C) com SeO₂/H₂O₂ (Se) e (D) eletro-oxidadas (ele).

5.1.3. Análise Elementar

A composição elementar e as razões atômicas (H/C e C/N) dos carvões tratados com HNO₃, obtidos a partir de valores médios para os diferentes tratamentos, são mostradas na Tabela 2.

O teor de carbono presente nas amostras de finos de carvão vegetal (CV) e nas amostras funcionalizadas com HNO₃ (N) variou entre as diferentes concentrações de ácido usadas. Enquanto os ácidos húmicos de terras pretas brasileiras (AHTP) estudadas por Benites e colaboradores (2005), apresentaram teor de carbono médio de 58,24 %, os carvões estudados neste trabalho mostraram teores ligeiramente inferiores, contudo, todos os valores são típicos de material vegetal termicamente alterado.

Verificou-se que os teores de hidrogênio das amostras tratadas foram menores que a amostra CV. Consequentemente, ocorre um decréscimo da razão H/C, provavelmente devido aos processos de desidratação, descarboxilação associados ao aumento do grau de funcionalização do material (SIMON, 1983, BENITES et al., 2005; PIETRZAK et al., 2005; SANCHES et al., 2007; HAMMES et al., 2008; KWIECINSKA et al., 2010, FRANCIOSO et al., 2011, STANGER et al., 2013).

Tabela 2. Análise elementar das amostras tratadas com HNO₃ (N).

| Amostra | %C | %H | %N | H/C | C/N |
|---------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------|
| CV | 53,92 (±0,30) | 2,63 (±0,13) | 1,28 (±0,01) | 0,58 (±0,02) | 49,15 (±0,5) |
| N1 | 54,70 (±0,7) | 2,39 (±0,64) | 3,10 (±0,02) | 0,52 (±0,02) | 20,55 (±0,12) |
| N2 | 52,44 (±0,26) | 2,17 (±0,09) | 2,50 (±0,71) | 0,50 (±0,02) | 24,42 (±7,38) |
| N3 | 50,81 (±0,17) | 2,20 (±0,02) | 2,86 (±0,04) | 0,52 (±0,006) | 20,73 (±0,37) |
| N4 | 53,78 (±0,26) | 2,25 (±0,07) | 3,16 (±0,05) | 0,50 (±0,17) | 19,86 (±0,25) |
| N5 | 50,92 (±0,27) | 2,30 (±0,02) | 3,01 (±0,04) | 0,54 (±0,002) | 19,74 (±0,17) |
| N6 | 48,23 (±0,93) | 2,07 (±0,03) | 2,82 (±0,09) | 0,52 (±0,001) | 19,92 (±0,26) |
| N7 | 47,18 (±0,12) | 1,80 (±0,07) | 2,80 (±0,01) | 0,45 (±0,01) | 19,62 (±0,003) |
| N8 | 44,49 (±0,10) | 1,96 (±0,01) | 2,61 (±0,01) | 0,53 (±0,003) | 19,85 (±0,006) |
| N9 | 38,56 (±0,18) | 1,99 (±0,04) | 2,28 (±0,01) | 0,62 (±0,01) | 19,73 (±0,21) |

* Os valores entre parênteses representam o erro padrão da média dos ensaios realizados.

O tratamento N conferiu um aumento dos teores de nitrogênio, quando relacionadas à amostra CV, com consequente diminuição da razão C/N. Por conseguinte, sugere-se que o tratamento leva a incorporação de nitrogênio na estrutura do carvão, provavelmente devido à formação de grupos nitrônio (NO₂⁺) como substituinte nos anéis aromáticos, como verificado nos espectros de FTIR e DRIFT (HAUMAIER & ZECH, 1995; PIETRZAK et al., 2005).

As amostras tratadas apresentaram razão C/N em torno de 20, razão considerada ideal para o desenvolvimento das plantas. Sugere-se que a razão C/N não deva ser maior que 30 para evitar a imobilização do nitrogênio, o que ocorre com a amostra CV. Para ser absorvido pelas plantas, o N_{orgânico} presente na MOS deve ser antes

transformado para a forma mineral (NH_3 , NH_4^+ , NO_3^- e R-NH_2) pela ação enzimática dos micro-organismos. Quando a fonte de C é adicionada no solo sem N suficiente, os micro-organismos consomem o N do ambiente, o que pode resultar em pouco N disponível para as plantas, e pode limitar bastante o crescimento da cultura (BREWER, 2012).

Na Tabela 3, os resultados da composição elementar das amostras MSN são apresentados. De modo semelhante às amostras N, verificou-se que à medida que se aumentou a concentração da mistura sulfonítrica (MSN), os teores de carbono e hidrogênio diminuíram em relação à amostra CV. Logo, obteve-se baixas razões H/C, sugerindo a formação de estruturas aromáticas funcionalizadas (SIMON, 1983; RICE & MACCARTHY, 1991; BENITES et al., 2005; PIETRZAK et al., 2005; SANCHES et al., 2007; HAMMES et al., 2008; KWIECINSKA et al., 2010; FRANCIOSO et al., 2011; STANGER et al., 2013).

Tabela 3. Análise elementar das amostras tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN).

| Amostra | %C | %H | %N | H/C | C/N |
|---------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| CV | 53,92 ($\pm 0,26$) | 2,63 ($\pm 0,09$) | 1,28 ($\pm 0,01$) | 0,58 ($\pm 0,02$) | 49,15 ($\pm 0,5$) |
| MSN1 | 53,12 ($\pm 0,69$) | 2,04 ($\pm 0,04$) | 2,77 ($\pm 0,03$) | 0,46 ($\pm 0,03$) | 22,37 ($\pm 0,2$) |
| MSN2 | 51,57 ($\pm 0,18$) | 2,81 ($\pm 0,06$) | 2,50 ($\pm 0,08$) | 0,65 ($\pm 0,002$) | 24,07 ($\pm 0,23$) |
| MSN3 | 49,53 ($\pm 0,31$) | 1,99 ($\pm 0,13$) | 2,88 ($\pm 0,16$) | 0,48 ($\pm 0,05$) | 20,07 ($\pm 0,41$) |
| MSN4 | 46,80 ($\pm 0,18$) | 1,83 ($\pm 0,31$) | 3,05 ($\pm 0,02$) | 0,47 ($\pm 0,11$) | 17,90 ($\pm 0,002$) |
| MSN5 | 48,93 ($\pm 0,12$) | 1,75 ($\pm 0,05$) | 3,07 ($\pm 0,01$) | 0,43 ($\pm 0,13$) | 18,59 ($\pm 0,05$) |
| MSN6 | 46,19 ($\pm 0,12$) | 1,87 ($\pm 0,08$) | 2,94 ($\pm 0,01$) | 0,48 ($\pm 0,007$) | 18,33 ($\pm 0,08$) |

* Os valores entre parênteses representam o erro padrão da média dos ensaios realizados.

Ainda é possível sugerir que este tratamento também levou a incorporação de nitrogênio na estrutura do carvão, provavelmente relacionado ao processo de nitração, concomitante ao processo de oxidação (HAUMAIER & ZECH, 1995; PIETRZAK et al., 2005).

Quanto à razão C/N, verificou-se que a amostra MSN4 praticamente se iguala a razão apresentada pelos ácidos húmicos de terras pretas brasileiras (17,89) estudadas por Benites e colaboradores (2005), o que demonstra a reprodução do modelo de biocarvão pretendido quanto a esta propriedade. As demais amostras MSN, também

apresentaram valores considerados ideais (cerca de 20) para o desenvolvimento das plantas, como discutido anteriormente (BREWER, 2012).

Os diagramas de Van Krevelen (Figura 17) evidenciam dois grupos separados espacialmente, que evidenciam o decréscimo dos teores de C e H em relação à amostra CV, o que confere baixas razões H/C, indicando a formação de uma estrutura aromática funcionalizada. A formação desta estrutura confere a propriedade de recalcitrância do material (resistência do material a transformações ou decomposição) ao mesmo tempo em que, obteve-se uma estrutura reativa.

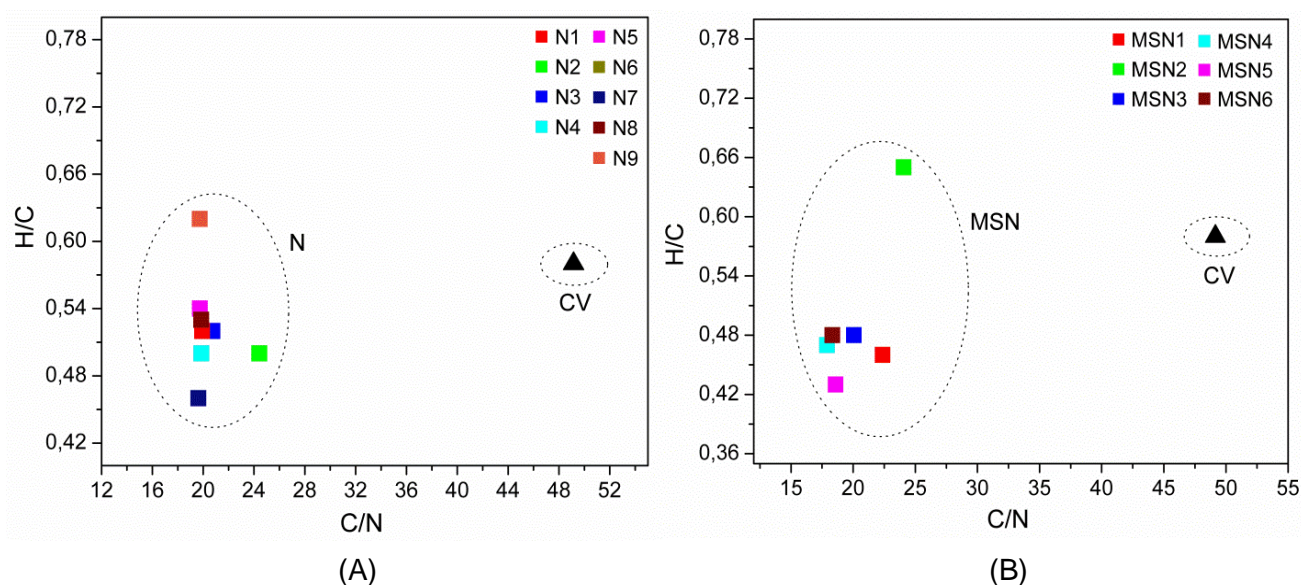


Figura 17. (A) Diagrama de Van Krevelen obtido a partir da composição elementar das amostras controle (CV), tratados com HNO₃ (N) e (B) tratadas com H₂SO₄/HNO₃ (MSN).

O diagrama mostra que a razão C/N da amostra CV (49,15) se distancia das amostras tratadas, evidenciando que as aplicações dos processos de funcionalização possibilitaram a condição idealizada para a razão C/N.

Os teores de carbono das amostras selenadas, mostrados na Tabela 4, mantiveram-se proporcionais ou superiores a amostra CV, mas ainda são valores condizentes aos valores reportados para material vegetal alterado termicamente (BENITES et al., 2005).

Contudo, os teores de hidrogênio decresceram à medida que se aumentou o volume de H₂O₂. Consequentemente, as razões H/C diminuíram em relação à amostra CV, indicando a formação de estruturas com maiores índices de funcionalização (SIMON, 1983; RICE & MACCARTHY, 1991; BENITES et al., 2005; PIETRZAK et al., 2005; SANCHES et al., 2007; HAMMES et al., 2008; KWIECINSKA et al., 2010, FRANCIOSO et al., 2011, STANGER et al., 2013).

Tabela 4. Análise elementar das amostras tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se).

| Amostra | %C | %H | %N | H/C | C/N |
|---------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| CV | 53,92 ($\pm 0,16$) | 2,63 ($\pm 0,13$) | 1,28 ($\pm 0,01$) | 0,58 ($\pm 0,02$) | 49,15 ($\pm 0,5$) |
| Se12 | 55,79 ($\pm 0,51$) | 2,34 ($\pm 0,10$) | 1,49 ($\pm 0,06$) | 0,50 ($\pm 0,005$) | 43,68 ($\pm 0,14$) |
| Se20 | 56,18 ($\pm 0,37$) | 2,25 ($\pm 0,02$) | 1,66 ($\pm 0,01$) | 0,48 ($\pm 0,01$) | 39,48 ($\pm 0,24$) |
| Se40 | 53,53 ($\pm 0,13$) | 2,17 ($\pm 0,14$) | 1,31 ($\pm 0,09$) | 0,49 ($\pm 0,06$) | 47,67 ($\pm 0,16$) |

* Os valores entre parênteses representam o erro padrão da média dos ensaios realizados.

Quanto aos teores de nitrogênio, verificou-se um pequeno aumento em relação à amostra CV. Consequentemente, a razão C/N apresentou valores semelhantes à amostra CV, o que sugere que este tratamento oxidativo não propicia uma condição favorável quanto à disponibilidade de N para o desenvolvimento das plantas, como discutido anteriormente (BREWER, 2012).

Os teores de carbono das amostras eletro-oxidadas foram um pouco maiores que a amostra CV (Tabela 5), mas ainda concernentes aos teores encontrados em materiais vegetais termicamente alterados (BENITES et al., 2005).

Verificou-se um decréscimo nos teores de hidrogênio nas amostras tratadas, sendo que, para a amostra eleN, o decréscimo é maior. Logo, as razões H/C também diminuem em relação à amostra CV, o que indica um aumento no grau de funcionalização com a aplicação do tratamento, ou ainda, o decréscimo pode ser atribuído aos processos de desidratação e descarboxilação dos materiais (SIMON, 1983; RICE & MACCARTHY, 1991; BENITES et al., 2005; PIETRZAK et al., 2005, SANCHES et al., 2007; HAMMES et al., 2008; KWIECINSKA et al., 2010, FRANCIOSO et al., 2011, STANGER et al., 2013).

Tabela 5. Análise elementar das amostras eletro-oxidadas (ele).

| Amostra | %C | %H | %N | H/C | C/N |
|---------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| CV | 53,92 ($\pm 0,13$) | 2,63 ($\pm 0,09$) | 1,28 ($\pm 0,01$) | 0,58 ($\pm 0,02$) | 49,15 ($\pm 0,5$) |
| eleN | 55,54 ($\pm 0,22$) | 2,15 ($\pm 0,21$) | 2,29 ($\pm 0,04$) | 0,46 ($\pm 0,07$) | 28,29 ($\pm 1,13$) |
| eleS | 58,65 ($\pm 0,14$) | 2,29 ($\pm 0,03$) | 1,52 ($\pm 0,01$) | 0,47 ($\pm 0,008$) | 45,07 ($\pm 0,06$) |

* Os valores entre parênteses representam o erro padrão da média dos ensaios realizados.

Os processos eletro-oxidantes aumentaram os teores de nitrogênio, principalmente quando o meio reacional utilizado foi o de ácido nítrico (eleN). Este aumento pode ser atribuído à formação de grupos nitrônio (NO_2^+) como substituinte nos anéis aromáticos, apesar de não ter sido verificada pelas análises de FTIR e DRIFT. Portanto, a amostra eleN apresentou razão C/N mais próxima ao ideal para o desenvolvimento das plantas reportado pela literatura (em torno de 20) (HAUMAIER & ZECH, 1995; PIETRZAK et al., 2005; BREWER, 2012).

Na Figura 18 A, os diagramas de Van Krevelen das amostras selenadas mostram dois grupos separados espacialmente, que confirmam o decréscimo da razão H/C, sugerindo o aumento do grau de funcionalização dos materiais, fato mais evidente para a amostra Se20.

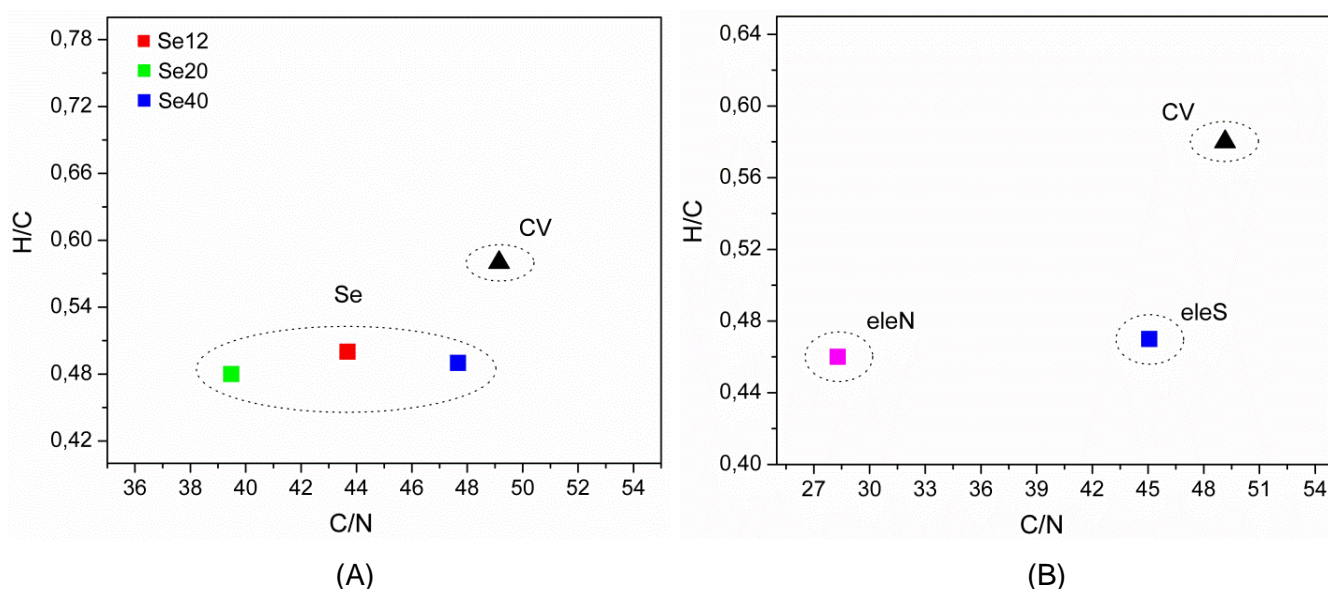


Figura 18. (A) Diagrama de Van Krevelen obtido a partir da composição elementar das amostras controle (CV), tratados com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (B) eletro-oxidadas (ele).

O decréscimo da razão H/C também pode ser verificado para as amostras eletro-oxidadas (Figura 18 B), o que indica a formação de uma estrutura mais funcionalizada em relação à amostra CV. Devido aos baixos teores de nitrogênio, ambos os tratamentos não apresentaram razão C/N menor que 30, considerada ideal para o crescimento de culturas, como discutido anteriormente.

5.1.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Nas Figuras 19, 20, 21 e 22 são apresentados os espectros de RMN de ^{13}C das amostras controle (CV) e tratadas pelas diferentes rotas de funcionalização, (N), (MSN), (Se) e (ele).

Os espectros são dominados pelo pico centrado em torno de 126 ppm, correspondente a átomos de carbono em estruturas aromáticas. Ainda pode ser observado, principalmente para os tratamentos (N) e (MSN), picos relativamente fracos, em aproximadamente 167 ppm, atribuídos a carbonos em grupos carboxílicos ($-\text{COO}$) (HAUMAIER & ZECH, 1995; HAMMES et al., 2008; NOVOTNY et al., 2009; PEREIRA et al., 2011; PASQUALE et al., 2012; McBEATH et al., 2014).

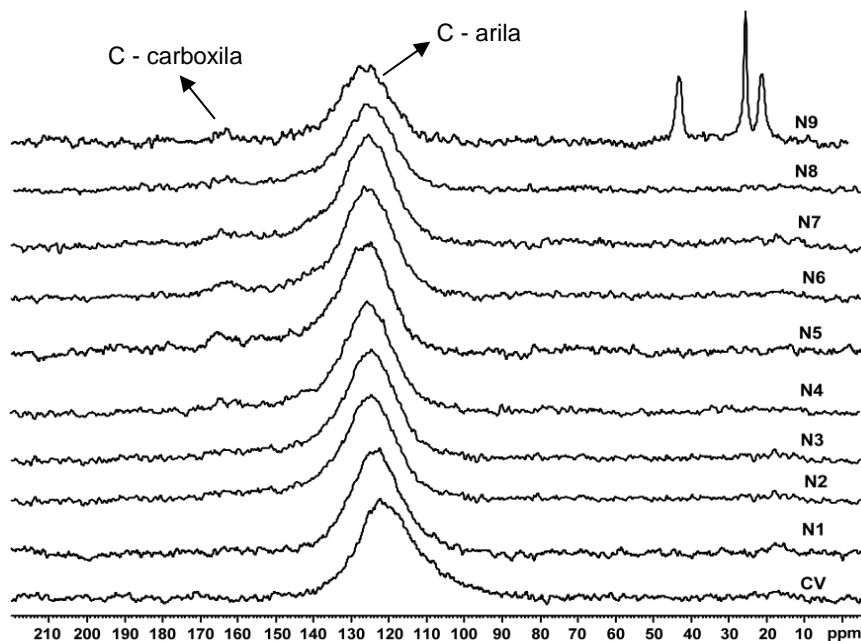


Figura 19. Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos para as amostras controle (CV) e tratadas com HNO_3 (N).

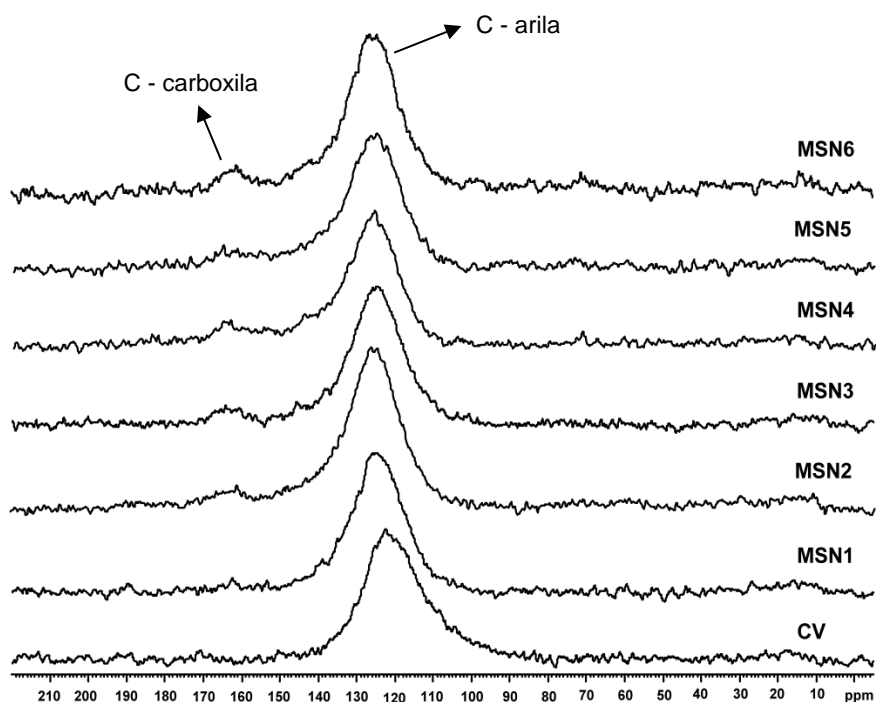


Figura 20. Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos para as amostras controle (CV) e tratadas com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (MSN).

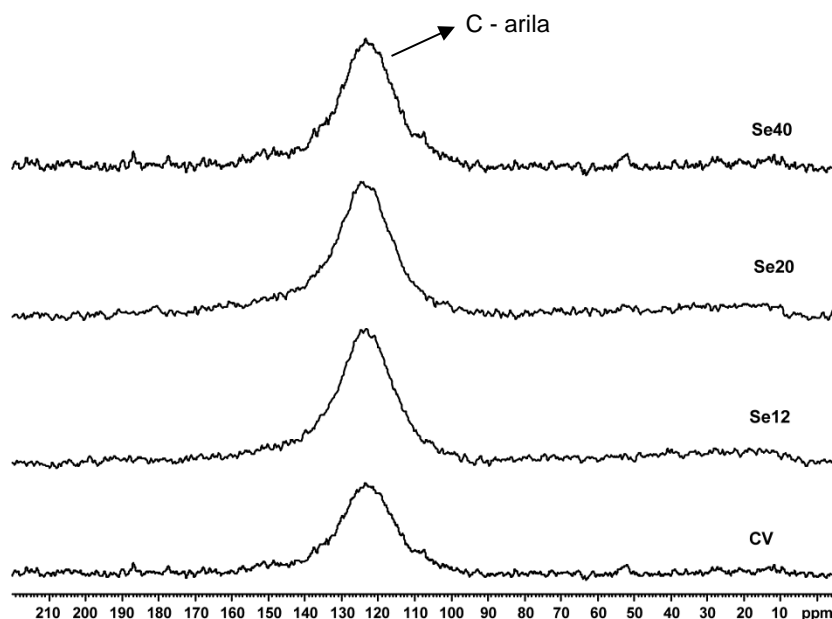


Figura 21. Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos para as amostras controle (CV) e tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se).

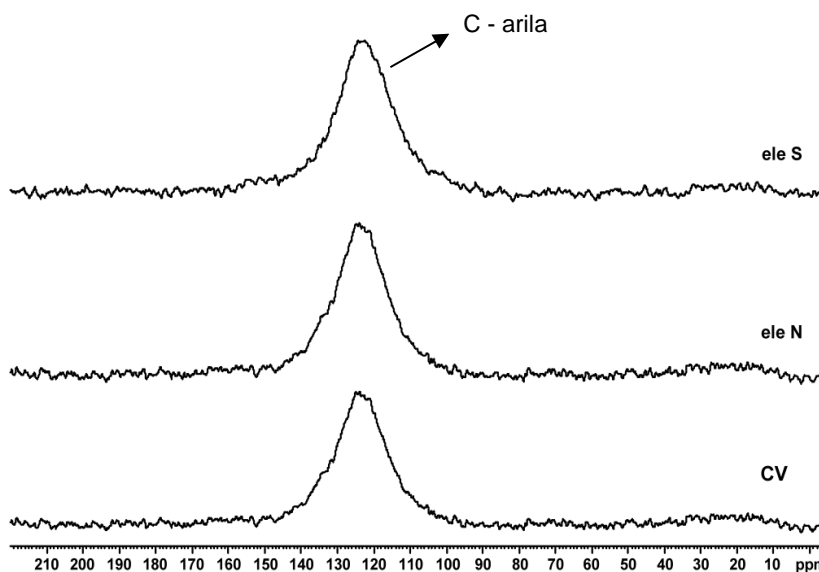


Figura 22. Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos para as amostras controle (CV) e eletro-oxidadas (ele).

Diferentemente das demais amostras, a amostra N9 apresentou picos de C alifático na região entre 10-45 ppm, típico de substituintes alquila de cadeia curta, provavelmente grupos metila em anéis aromáticos condensados (HAMMES et al., 2008; PEREIRA et al., 2011; McBEATH et al., 2014). Contudo, ressonâncias residuais devidas a grupos alifáticos podem estar presentes misturadas ao ruído de fundo, mas isso não é absolutamente claro nos demais espectros mostrados, ou ainda, a detecção destes picos pode estar associada a algum tipo de contaminação.

5.1.5. Espectroscopia Raman

Materiais carbonáceos comumente apresentam espectros Raman divididos em duas regiões: as de primeira e as de segunda ordem. Para o grafite perfeito, existe somente uma banda a cerca de 1580 cm^{-1} , chamada banda G, na região de primeira ordem, que corresponde à vibração de estiramento com simetria E_{2g} nas lamelas aromáticas do grafite cristalino. A banda em torno de 1350 cm^{-1} é comumente chamada de banda de “defeitos” (denominada banda D), que corresponde ao modo de vibração da estrutura gráfitica com simetria A_{1g} , atribuída as falhas no plano, tais como, defeitos e presença de heteroátomos. (KATAGIRI et al., 1988; FERRARI & ROBERTSON, 2000; LI et al., 2006; SHENG, 2007).

Os espectros Raman das amostras controle e tratadas pelas diferentes rotas de funcionalização mostraram (Figura 23) na região de primeira ordem, a formação da banda D (induzida por defeito) em cerca de 1365 cm^{-1} e o modo de estiramento tangencial, a banda G, em torno de 1595 cm^{-1} (LI et al., 2006; CANÇADO et al., 2007; ZHANG et al., 2008; SONIBARE et al., 2010; KWIECINSKA et al., 2010; FRANCIOSO et al., 2011; GUEDES et al., 2012; LI et al., 2012).

A banda D representa principalmente a quantidade de carbono “desorganizado” em um material. Logo, espera-se que a banda D desapareça por completo quando uma estrutura gráfitica é formada (LI et al., 2006; KEOWN et al., 2008; SONIBARE et al., 2010; KWIECINSKA et al., 2010). Dessa forma, pode-se sugerir que as temperaturas do processo de carbonização dos finos de carvão, estariam abaixo da temperatura para início de qualquer processo de grafitização (OBERLIN, 1984; EMMERICH et al., 1987; KUMAR et al., 1993). De acordo com Lehmann & Joseph (2009) a estrutura do carvão se aproxima àquela do grafite, somente em temperaturas muito altas, em torno de $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A banda G pode ser atribuída ao modo vibracional E_{2g} de planos de simetria de aromáticos, $\text{C}=\text{C}$ tipo sp^2 , presentes em materiais carbonáceos poliaromáticos, independentemente do grau de ordem estrutural (KEOWN et al., 2008; ZHANG et al., 2008; KWIECINSKA et al., 2010; POTGIETER-VERMAAK et al., 2010; SONIBARE et al., 2010; GUEDES et al., 2012; LI et al., 2012).

Segundo Francioso e colaboradores (2011), a banda G tende a deslocar-se para menor frequência com o aumento da desordem cristalina em carbonos amorfos. Este deslocamento foi verificado quando se comparou a amostra CV, com as amostras tratadas. A amostra CV está mais precisamente centrada em 1585 cm^{-1} , enquanto as amostras tratadas encontram-se centradas em torno de 1593 cm^{-1} , com exceção das amostras eletro-oxidadas, centradas em torno de 1590 cm^{-1} .

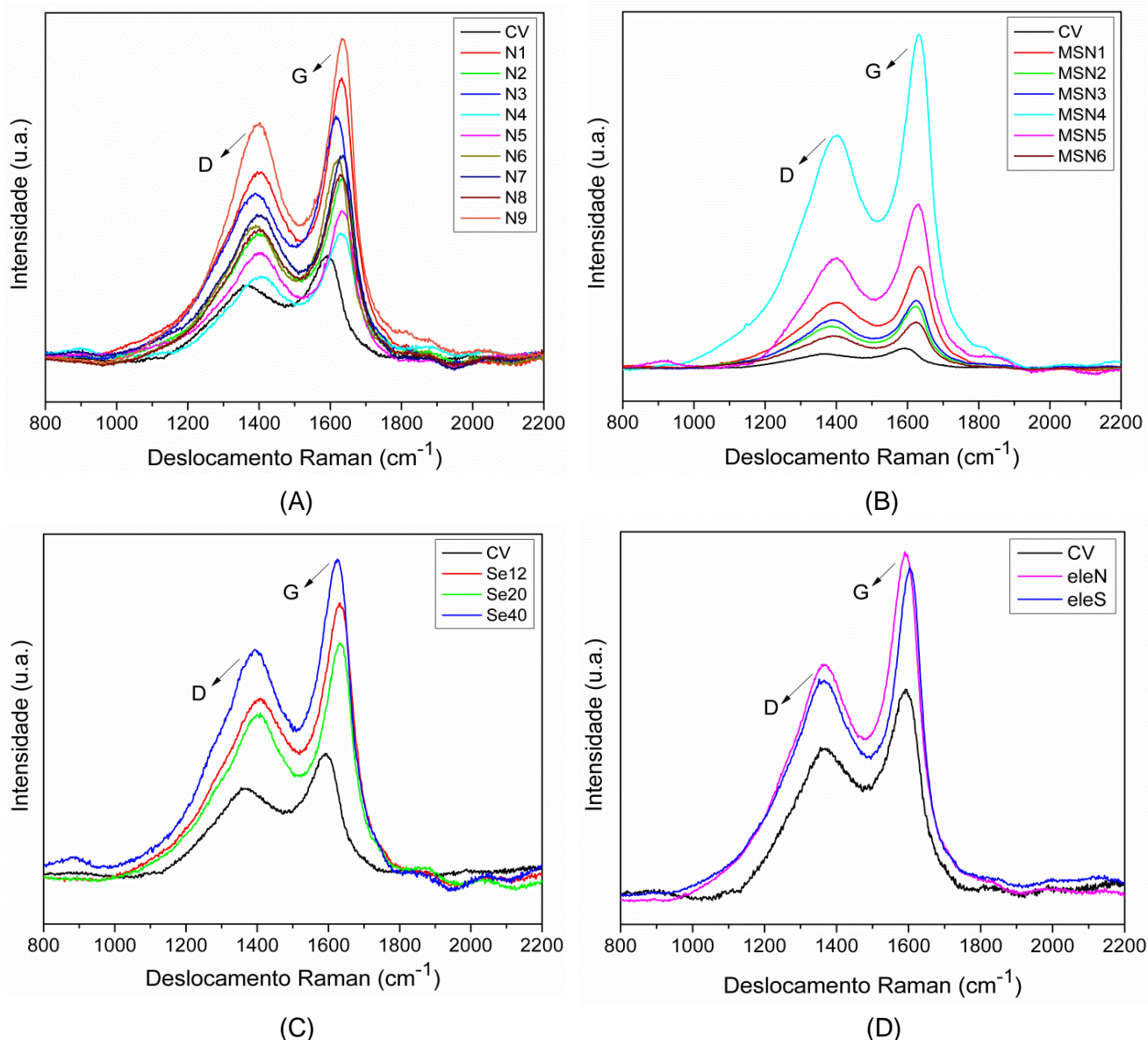


Figura 23. (A) Espectros Raman das amostras controle (CV) e tratadas com HNO_3 (N); (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN); (C) tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (D) eletro-oxidadas (ele).

Estudos anteriores citaram o fato de que estruturas contendo grupos funcionais oxigenados poderiam contribuir indiretamente para a intensidade Raman observada. A contribuição indireta destes grupos funcionais seria exercida através de um efeito de ressonância, em que estes grupos (cetona, carboxílicos, fenólicos, ésteres), poderiam aumentar a intensidade Raman de (hetero) sistemas de anéis aromáticos, ligados através de conjugação (LI et al., 2006; KEOWN et al, 2008). Desse modo, pode-se verificar que todas as amostras tratadas apresentaram-se mais intensas em relação à amostra CV, o que sugere a formação de grupos funcionais oxigenados com a aplicação dos tratamentos, corroborando os resultados de FTIR e DRIFT (sessão 5.1.1 e 5.1.2).

A Figura 24 mostra um exemplo do procedimento de ajuste adotado usando dois picos em forma de Lorentzianas, onde se definiu os parâmetros usados neste trabalho, como a área integrada (A), frequência (f) e largura total a meia altura (FWHM, do inglês *full-width at half maximum*) para as bandas D e G.

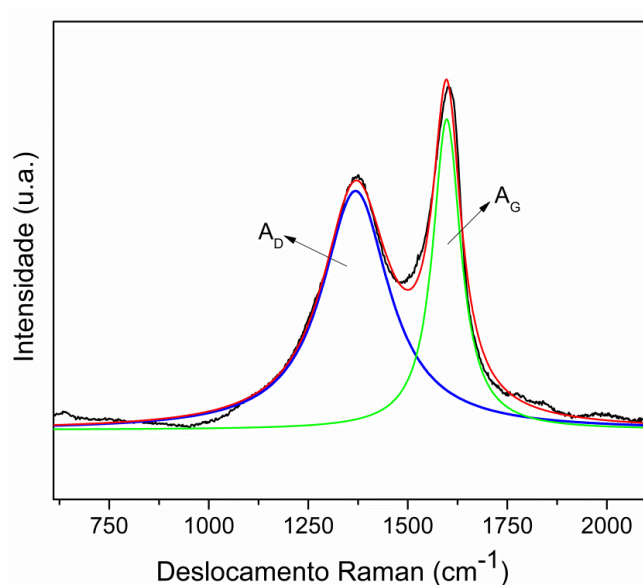


Figura 24. Exemplo do procedimento de ajuste das curvas Lorentzianas das bandas D e G.

A Tabela 6 mostra os resultados experimentais para as amostras controle (CV) e tratadas com HNO₃ (N).

Tabela 6. Relação H/C e resultados experimentais Raman das amostras controle (CV) e tratadas com HNO₃ (N).

| Amostra | H/C | I _D /I _G | W _D (cm ⁻¹) | W _G (cm ⁻¹) | Posição da Banda G |
|---------|------|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| CV | 0,58 | 1,68 | 215 | 99 | 1585 |
| N1 | 0,52 | 2,19 | 254 | 82 | 1594 |
| N2 | 0,50 | 2,00 | 236 | 87 | 1593 |
| N3 | 0,52 | 2,00 | 245 | 89 | 1589 |
| N4 | 0,50 | 1,34 | 190 | 89 | 1591 |
| N5 | 0,54 | 2,24 | 229 | 75 | 1593 |
| N6 | 0,52 | 1,49 | 180 | 82 | 1595 |
| N7 | 0,46 | 2,23 | 240 | 80 | 1593 |
| N8 | 0,53 | 1,89 | 225 | 88 | 1593 |
| N9 | 0,62 | 1,83 | 204 | 85 | 1597 |

Verificou-se um aumento da razão I_D/I_G com a aplicação do tratamento N para a maioria das amostras, associado a um decréscimo da razão H/C, o que indica que o tratamento adotado promove um processo de desidrogenação, devido à funcionalização do material, o que leva ao aumento subsequente de defeitos estruturais (LI et al., 2006; HAMMES et al., 2008; FRANCIOSO et al., 2011; GUEDES et al., 2012).

A correlação entre as áreas integradas da banda D e a banda G (I_D/I_G) e a largura total a meia altura (FWHM) da banda G (W_G), pode ser utilizada como indicadora da ordem estrutural de materiais carbonáceos (SHENG, 2007; KWIECINSKA et al., 2010; GUEDES et al., 2012).

Na Figura 23 exibida anteriormente, verificou-se que a banda D é menos intensa em todos os espectros, quando comparada à banda G. Porém, a FWHM-D (W_D) é muito mais ampla, indicando uma quantidade considerável de formas amorfas de carbono nos carvões (SHENG, 2007).

Pode-se observar na Figura 25, que a FWHM-G (W_G) decresce para todas as amostras em relação à amostra CV, ao mesmo tempo em que, a razão I_D/I_G aumenta, com exceção das amostras N4 e N6, indicando uma diminuição da ordem estrutural do carvão associado ao aumento da concentração de grupos funcionais na estrutura dos materiais produzidos (KWIECINSKA et al., 2010).

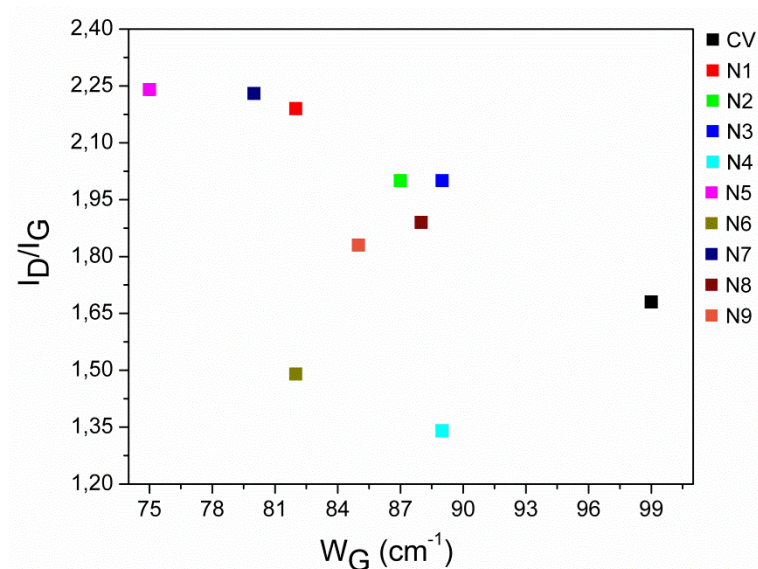


Figura 25. Relação entre as intensidades das áreas integradas das bandas D e G (I_D/I_G) com a largura total a meia altura da banda G (W_G) das amostras controle (CV) e tratadas com HNO_3 (N).

De modo semelhante às amostras N, o tratamento MSN proporcionou o aumento da razão I_D/I_G associado ao decréscimo da razão H/C (Tabela 7), sugerindo a formação de estruturas com maiores índices de grupos funcionais (LI et al., 2006; HAMMES et al.,

2008; FRANCIOSO et al., 2011; GUEDES et al., 2012). Além destas semelhanças, a FWHM-D (W_D) também é mais ampla em relação à FWHM-G (W_G), sugerindo formas amorfas de carbono nos carvões (SHENG, 2007).

Tabela 7. Relação H/C e resultados experimentais Raman das amostras controle (CV) e tratadas com H_2SO_4/HNO_3 (MSN).

| Amostra | H/C | I_D/I_G | W_D (cm^{-1}) | W_G (cm^{-1}) | Posição da Banda G |
|---------|------|-----------|------------------------|------------------------|--------------------|
| CV | 0,58 | 1,68 | 215 | 99 | 1585 |
| MSN1 | 0,46 | 2,03 | 244 | 83 | 1594 |
| MSN2 | 0,65 | 2,06 | 239 | 83 | 1595 |
| MSN3 | 0,48 | 1,91 | 223 | 88 | 1594 |
| MSN4 | 0,47 | 2,15 | 245 | 85 | 1595 |
| MSN5 | 0,43 | 1,41 | 196 | 97 | 1595 |
| MSN6 | 0,48 | 2,19 | 245 | 83 | 1595 |

A diminuição da ordem estrutural do carvão associado ao aumento da concentração de grupos funcionais também foi verificado para o tratamento MSN, dado o decréscimo da FWHM-G (W_G) e aumento da razão I_D/I_G (Figura 26) (KWIECINSKA et al., 2010).

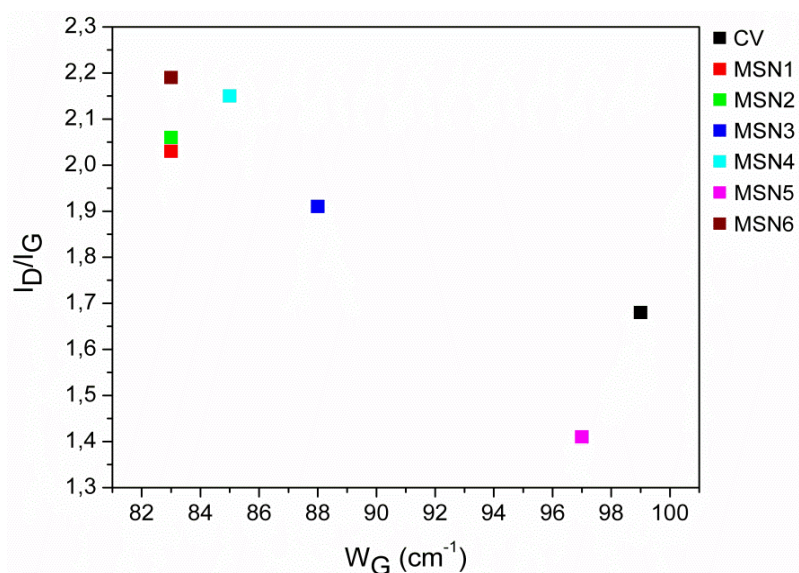


Figura 26. Relação entre as intensidades das áreas integradas das bandas D e G (I_D/I_G) com a largura total a meia altura da banda G (W_G) das amostras controle (CV) e tratadas com H_2SO_4/HNO_3 (MSN).

As amostras tratadas com o processo catalítico, $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se), apresentaram um acréscimo na razão I_D/I_G (Tabela 8) associado ao decréscimo da razão H/C , o que consequentemente, sugere a desidrogenação da estrutura do carvão vegetal, levando a formação de estruturas aromáticas funcionalizadas, seguindo o padrão dos tratamentos N e MSN (LI et al., 2006; HAMMES et al., 2008; FRANCIOSO et al., 2011; GUEDES et al., 2012).

Tabela 8. Relação H/C e resultados experimentais Raman das amostras controle (CV) e tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se).

| Amostra | H/C | I_D/I_G | W_D (cm^{-1}) | W_G (cm^{-1}) | Posição da Banda G |
|---------|------|-----------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| CV | 0,58 | 1,68 | 215 | 99 | 1585 |
| Se12 | 0,50 | 2,18 | 269 | 88 | 1591 |
| Se20 | 0,48 | 2,17 | 251 | 85 | 1595 |
| Se40 | 0,49 | 2,32 | 256 | 84 | 1591 |

A relação (I_D/I_G) com a largura total a meia altura da banda G (W_G), sugere um menor ordenamento estrutural do carvão, dado o decréscimo de W_G associado ao aumento da razão I_D/I_G das amostras Se, em relação à amostra CV, devido à introdução dos grupos funcionais na estrutura (Figura 27) (KWIECINSKA et al., 2010).

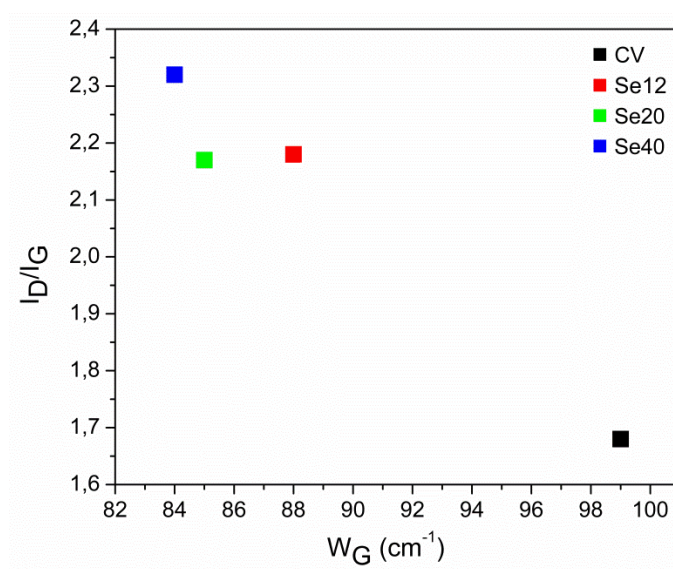


Figura 27. Relação entre as intensidades das áreas integradas das bandas D e G (I_D/I_G) com a largura total a meia altura da banda G (W_G) das amostras controle (CV) e tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se).

A Tabela 9 mostra os resultados das medidas de espectroscopia Raman das amostras eletro-oxidadas, os quais são concordantes com os demais tratamentos. Verificou-se o típico acréscimo da razão I_D/I_G associada ao sensível decréscimo da razão H/C , evidenciando a formação de grupos funcionais com a aplicação dos tratamentos, tais grupos, são associados ao aumento do teor de “defeitos” na estrutura (LI et al., 2006; HAMMES et al., 2008; FRANCIOSO et al., 2011; GUEDES et al., 2012).

Tabela 9. Relação H/C e resultados experimentais Raman das amostras controle (CV) e eletro-oxidadas (ele).

| Amostra | H/C | I_D/I_G | W_D (cm^{-1}) | W_G (cm^{-1}) | Posição da Banda G |
|---------|------|-----------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| CV | 0,58 | 1,68 | 215 | 99 | 1585 |
| eleN | 0,58 | 1,97 | 247 | 92 | 1588 |
| eleS | 0,46 | 2,17 | 248 | 81 | 1590 |

Na Figura 28, pode-se verificar que a relação entre (I_D/I_G) com a largura total a meia altura da banda G (W_G), sugere um decréscimo da ordem estrutural do carvão, dado o decréscimo de W_G associado ao aumento da razão I_D/I_G das amostras eleN e eleS, em relação à amostra CV (KWIECINSKA et al., 2010).

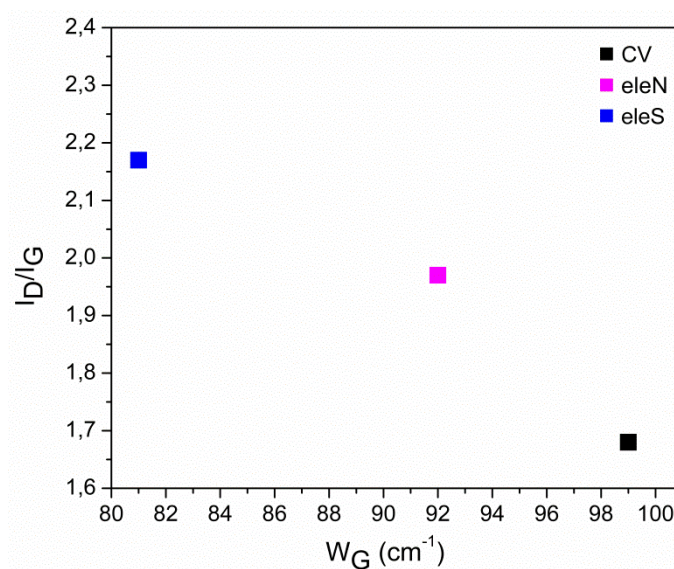


Figura 28. Relação entre as intensidades das áreas integradas das bandas D e G (I_D/I_G) com a largura total a meia altura da banda G (W_G) das amostras controle (CV) e eletro-oxidadas (ele).

5.1.6. Difração de Raios X (DRX)

Os perfis de difração de raios X da amostra de carvão vegetal sem tratamento (CV), bem como as amostras tratadas com os diferentes agentes oxidantes, mostradas na Figura 29 exibem alta intensidade de radiação de fundo, indicando que os carvões possuem quantidades significativas de materiais amorfos (MAITY & MUKHERJEE, 2006; SAIKIA et al., 2009; SONIBARE et al., 2010).

Os difratogramas de raios X interpretados com o auxílio do software X'Pert-Highscore Plus 2.2b, 2006, base de dados JCPDS-ICDD, indicaram a presença de sílica SiO_2 , (Q) (JCPDS 00-033-1161), e calcita, CaCO_3 , (C), (JCPDS 00-005-0586) como materiais majoritários.

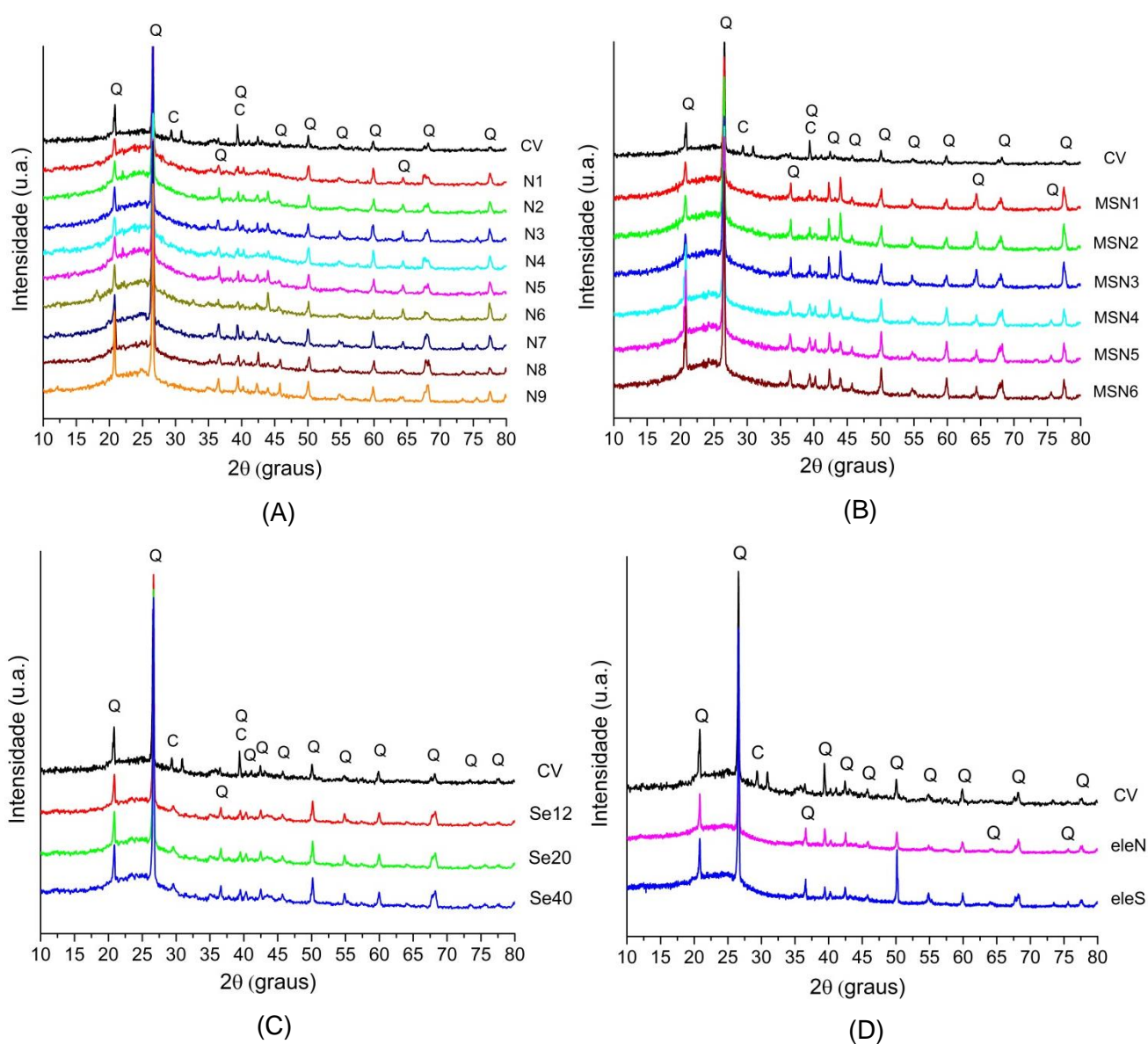


Figura 29. (A) Perfis de difração de raios X da amostra controle (CV), tratadas com HNO_3 (N); (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN); (C) tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (D) eletro-oxidadas.

A notória participação de SiO_2 pode estar associada a matriz carbonácea que torna-se menos densa e mais porosa em materiais submetidos a temperaturas elevadas (certamente devido a geração de gases que arrastam carbono: CO , CO_2 e outros) (BLACKWOOD & McTAGGART, 1959; JAASMA, 1986; SAIKIA et al., 2009).

Ainda pode-se verificar que não houve qualquer indicativo de qualquer evolução gráfica, considerando que a posição angular em que ela poderia ser melhor visualizada por ser mais intensa – hkl (002), estaria sobreposta a linha mais intensa de difração do SiO_2 (110) em cerca de $26,6^\circ$ em 2θ . Não obstante, as temperaturas do processo de carbonização estariam provavelmente abaixo da temperatura para início de processos de grafitação, em torno de 2500°C (OBERLIN, 1984; EMMERICH et al., 1987; KUMAR et al., 1993, LEHMANN & JOSEPH, 2009).

A solubilização da calcita provocada principalmente pelos tratamentos ácidos revelaram um aumento da participação de SiO_2 . Isso sugere que o ácido pode incidir degradando diferentemente planos específicos da estrutura do quartzo, apontado, por exemplo, pelo sensível aumento da intensidade no plano (110) em $36,5^\circ$ em 2θ , quando se relaciona a amostra CV com as amostras tratadas (MORALES, 1999).

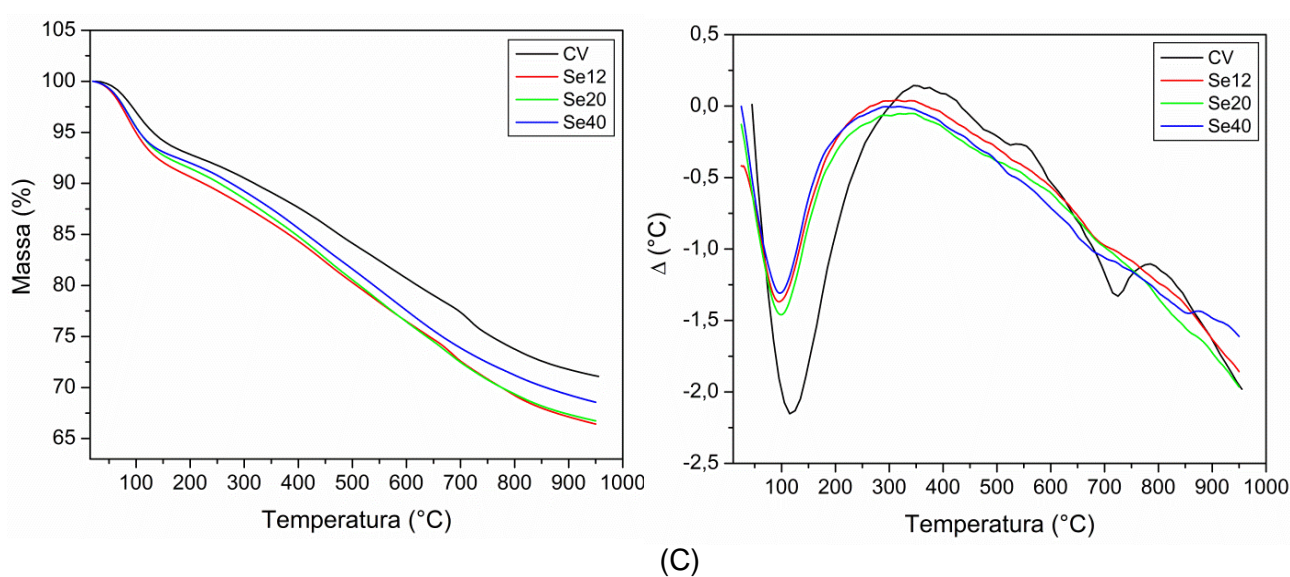
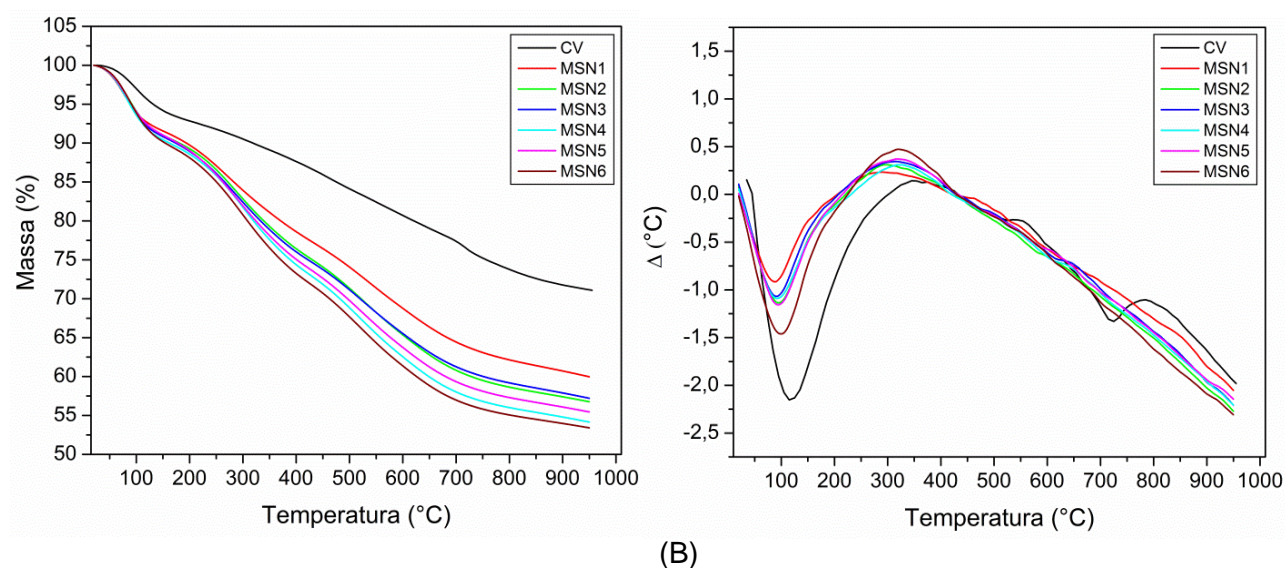
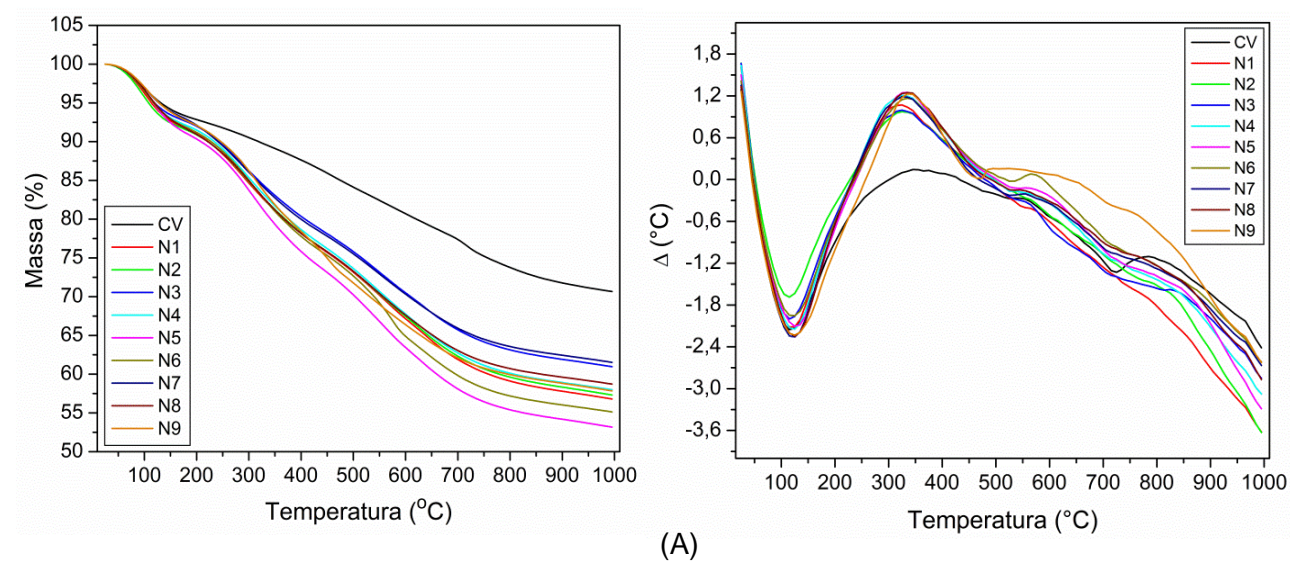
Ainda pode-se sugerir que a inclusão de grupos funcionais, tais como, nitro, cetonas, carboxílicos, fenólicos, ésteres, na matriz do carvão, pode contribuir para o aumento do espaçamento intersticial. A formação de cristais menores contribui para um aumento da área superficial e da taxa de dissolução, como também provoca o alargamento dos picos de difração (MAITY & CHOUDHURY, 2008).

5.1.7. Análise Térmica (TG/DTG)

A Figura 30 (páginas 62 e 63) mostra as curvas de análise térmica obtidos das amostras controle (CV) e submetidas às diferentes rotas de funcionalização, (N), (MSN), (Se) e (ele).

Uma relativa estabilidade térmica é observada nas curvas de TG, o que esta de acordo com o conceito de que estruturas químicas que consistem em núcleos aromáticos e radicais secundários contendo oxigênio, sejam mais termoestáveis do que cadeias laterais (SHURYGINA et al., 1971; SAHA & BHATTACHARYA, 2012).

As curvas de TG de carvões geralmente apresentam duas faixas de termodegradação. O primeiro evento de queima ocorre na região de baixa temperatura, entre 105 a 350°C , e o segundo, entre 350 a 650°C . Geralmente, a perda de massa entre 105 a 350°C é atribuída a termodegradação de grupos alifáticos laterais e grupos funcionais oxigenados, e a segunda perda, a termodegradação de núcleos aromáticos (SHURYGINA et al., 1971; NASSER & HENDAWY, 2003; SAIKIA et al., 2009; SLOVÁK & TARABA, 2010; SAHA & BHATTACHARYA, 2012).



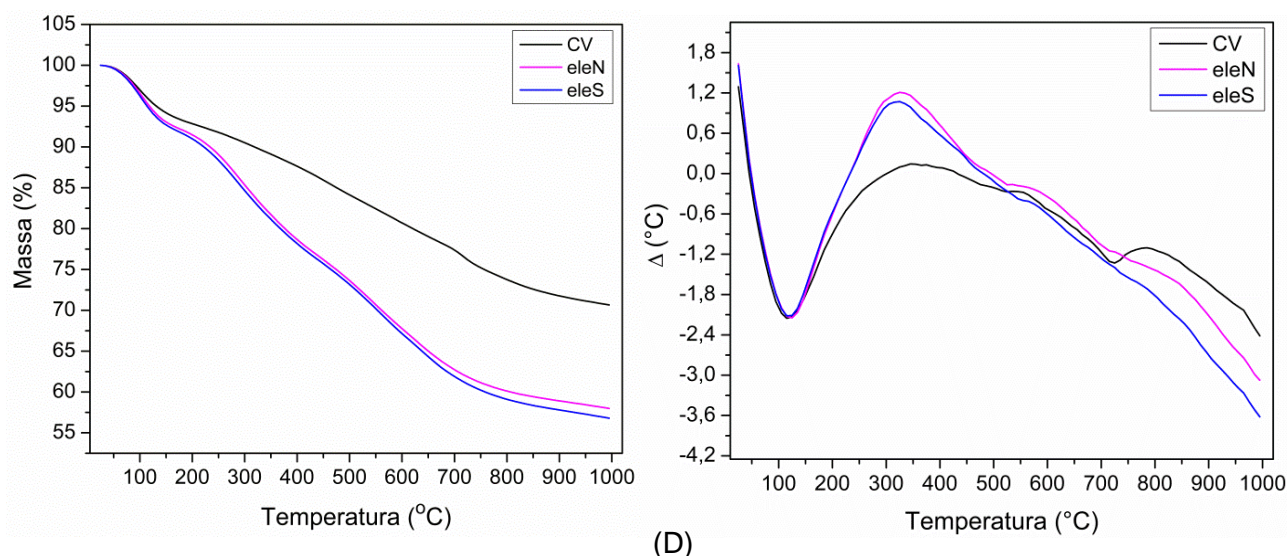


Figura 30. (A) Curvas TG e DTG das amostras controle (CV), tratadas com HNO_3 (N); (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN); (C) tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (D) eletro-oxidadas (ele).

Observou-se a perda de massa na região de baixa temperatura, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 330 °C. Esta diminuição pode ser explicada pela natural perda de umidade, simultaneamente a outros processos, como evaporação de materiais voláteis, decomposição e/ou oxidação de matéria carbonosa para produtos gasosos (hidrocarbonetos leves, CO , CO_2). Quando se comparou a amostra CV com as amostras tratadas, observou-se uma perda de massa maior na faixa entre 105 a 330 °C, como pode ser visto na Tabela 10, o que pode indicar que alguns grupos funcionais como éteres, carbonilas, carboxilas, e outras estruturas de baixa estabilidade foram formados pela ação dos tratamentos oxidantes, e então, degradados pela ação da temperatura (SAIKIA et al., 2009; SLOVÁK & TARABA, 2010). Além disso, esta perda mais acentuada nas amostras tratadas pode estar relacionada com o aumento da hidrofiliidade dos materiais (ARENILLAS et al., 1999; NASSER & HENDAWY, 2003).

Tabela 10. Características termogravimétricas das amostras controle (CV) e tratadas com os diferentes agentes oxidantes.

| Amostra | PPI (105-350 °C) |
|----------------------|------------------|
| CV | 7,37 |
| $N_{\text{média}}$ | 14,33 |
| $MSN_{\text{média}}$ | 13,80 |
| $Se_{\text{média}}$ | 8,14 |
| $ele_{\text{média}}$ | 14,21 |

* PPI - Perda de massa por ignição na faixa de temperatura mencionada (%).

Na região de alta temperatura, verificou-se uma série de eventos térmicos com caracterização não aparente. Ainda nesta região, pode-se verificar que a amostra CV apresenta um pico endotérmico, por volta de 720 °C, o qual pode ser atribuído às volatilizações secundárias, durante a qual, compostos inorgânicos como carbetos, carbonatos, cianetos, são termodegradados (SERAGELDIN & PAN, 1984; ARENILLAS et al., 2004; SAIKIA et al., 2009).

5.1.8. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR com varredura de campo de 500 mT (Figura 31) das amostras controle (CV) e funcionalizadas apresentaram o sinal dos radicais livres orgânicos (RLO) como uma linha estreita e intensa, centrada em aproximadamente 350 mT, com valor de $g \cong 2,0$ (BARANCIKOVÁ et al., 1997; RIVERO et al., 1998; NOVOTNY, 2002; ANGELO et al., 2014). Em carvões, os RLO são geralmente produzidos como resultado de um dano térmico, ou químico, das ligações carbono-hidrogênio durante a formação de anéis de carbono condensados. Durante este processo, os elétrons são estabilizados pelo sistema π de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (COHEN-OFRI et al., 2006).

Ainda pode-se verificar a presença de uma linha larga nos espectros das rotas de funcionalização (N), (Se) e (ele), ainda mais intensa para a amostra CV, centrada em $g \cong 2,1$. Este sinal pode ser atribuído à interação dipolar de íons Fe^{3+} próximos, provavelmente na forma de óxidos e hidróxidos, isolados ou associados na parte interna ou superficial do carvão (NOVOTNY, 2002; ALLARD et al., 2004; OLENDZKI, 2006; ANGELO et al., 2014).

Observou-se que a amostra eleS (Figura 31 D) apresentou um decréscimo mais acentuado na intensidade da linha larga em $g \cong 2,1$, além disso, pode-se observar que esta linha é inexistente nos espectros das amostras resultantes do tratamento MSN (Figura 31 B). Esta diminuição pode ser consequência da quelação dos íons Fe^{3+} pelas estruturas de catecolatos formados, comuns no processo de oxidação/nitração dos finos de carvão vegetal, ou ainda, solubilizados pela ação da mistura sulfonítrica. Outros prováveis ligantes para formar estruturas de quelatos seriam os grupos salicilatos e ortofenolatos-carboxilatos. A “internação” dentro dessas estruturas faria com que os íons Fe^{3+} ficassem mais afastados uns dos outros, o que corresponderia à diminuição de intensidade da banda larga em $g \cong 2,1$ (SENESI, 1990; ANGELO et al., 2014). A diminuição da intensidade da banda larga em $g \cong 2,1$ e o aparecimento da linha em aproximadamente $g \cong 4,3$, verificado nos espectros das amostras tratadas com HNO_3 (N) (Figura 31 A), pode ser atribuída a íons Fe^{3+} , com spin alto ($S = 5/2$), em domínios diluídos, em simetria rômica distorcida, ligados a grupos carboxílicos ou fenólicos da

matéria orgânica em complexos de esfera interna (SENESI, 1990; MANGRICH et al., 2000; LOMBARDI et al., 2002; ALLARD et al., 2004).

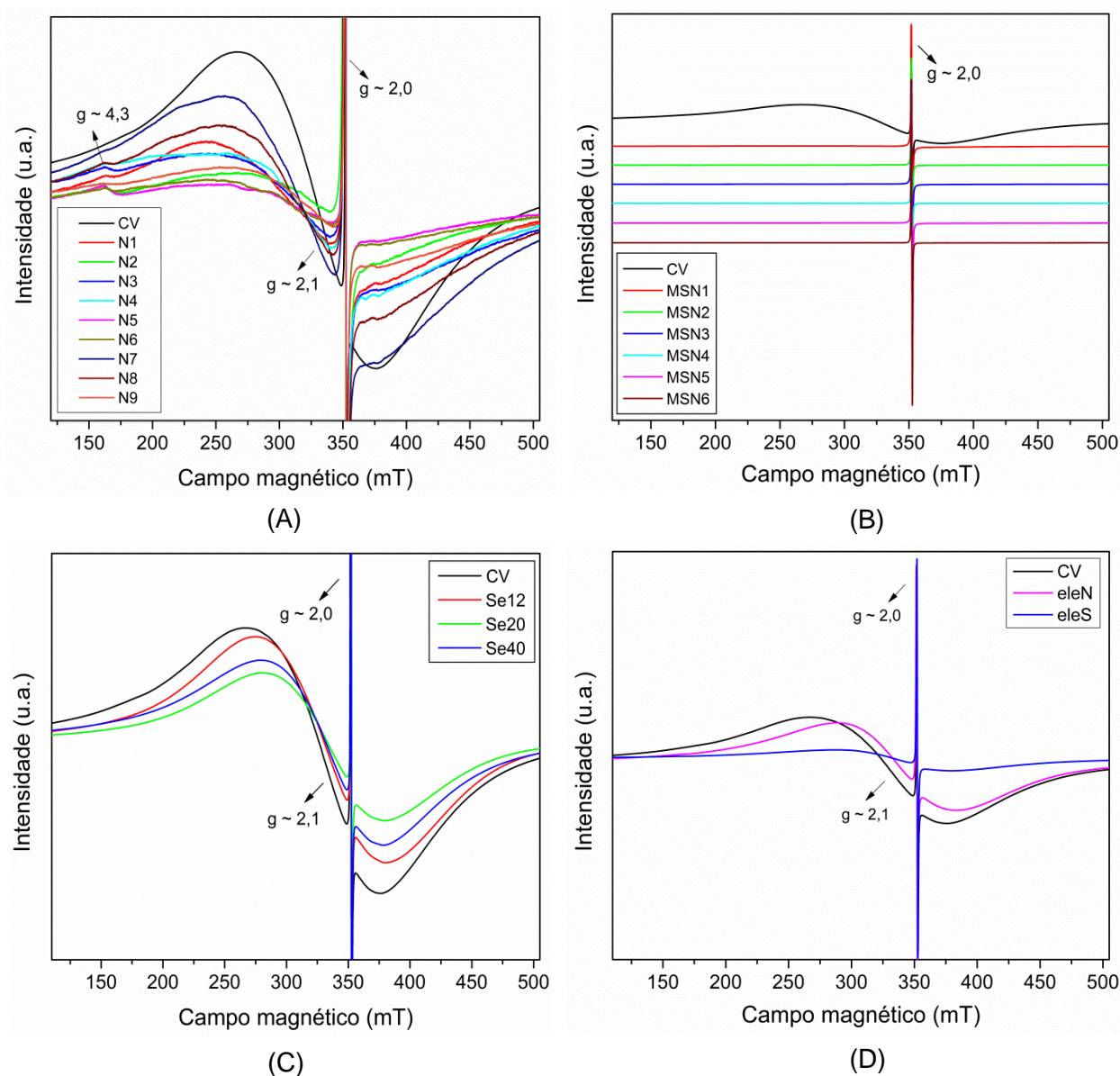


Figura 31. (A) Espectros de EPR das amostras controle (CV), tratadas com HNO₃ (N); (B) tratadas com H₂SO₄/HNO₃ (MSN); (C) tratadas com SeO₂/H₂O₂ (Se) e (D) eletro-oxidadas (ele) com varredura de campo de 500 mT a temperatura ambiente (~ 300 K).

Os teores de radicais livres (RLO) (calculados conforme Anexo I) foram relativamente altos, na ordem de 10^{17} spins g^{-1} (Figura 32), o que contribui para a reatividade via RLO. De acordo com Mangrich e colaboradores (2005), um grande número de elétrons desemparelhados facilitaria a interação com outros átomos ou grupos químicos presentes no solo. Nas estruturas orgânicas, no ambiente, os RLO funcionam

como “electron shuttle” facilitando a transferência de elétrons para micro-organismos denitrificantes, promovendo a redução de N_2O para N_2 (CAYUELA et al., 2013).

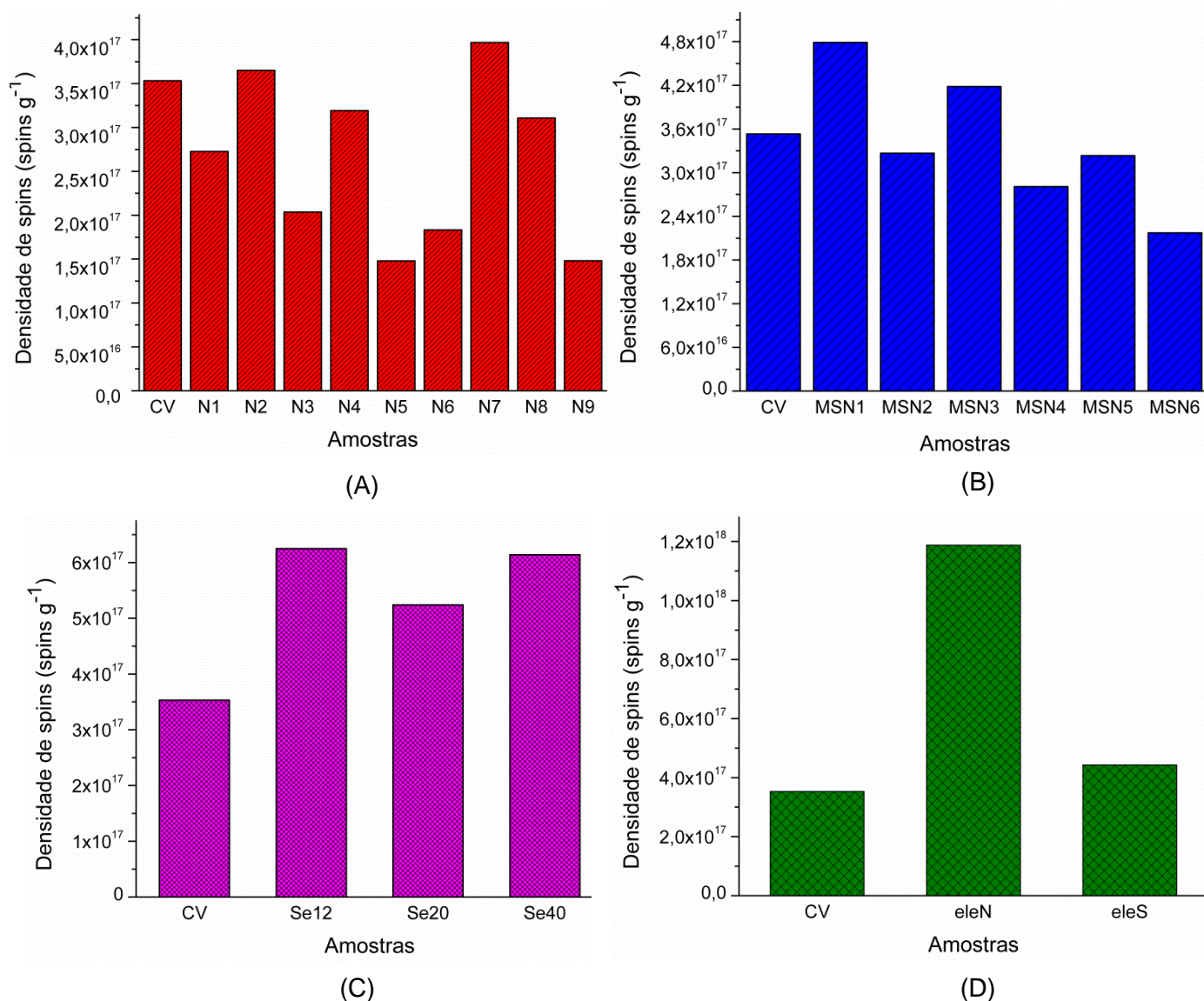


Figura 32. (A) Gráficos dos valores de densidade de spins (spins g^{-1}) das amostras controle (CV) e tratadas com HNO_3 (N); (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN); (C) tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) e (D) eletro-oxidadas.

* Os parâmetros de EPR calculados para todas as amostras podem ser verificados no Anexo II.

Os RLO das amostras funcionalizadas pelos tratamentos (N), (MSN) e (ele) apresentaram valores de g superiores à amostra CV (2,0029), variando entre 2,0031 a 2,0032, correspondendo a RLO com densidade de spin localizada sobre átomos de carbono, tendendo para próximos de átomos de oxigênio na medida em que o valor de g aumenta. As amostras selenadas (Se), apresentaram valores de g idênticos à amostra

CV (2,0029) (MANGRICH et al., 2005; NOVOTNY & NETO, 2002; NOVOTNY et al., 2006; ANGELO et al., 2014).

5.1.9. Ensaio de adsorção de azul de metileno (AM)

Além das amostras tratadas e a amostra sem tratamento (CV), analisou-se também uma amostra de carvão ativado (CA) comercial (CAP 106/90) para se estabelecer comparações em relação ao índice de adsorção de AM.

Verificou-se que todas as amostras submetidas aos diferentes tratamentos oxidantes (Figura 33), apresentaram maior capacidade de adsorção em relação à amostra CV, conforme indica a média dos valores X/M das triplicatas realizadas.

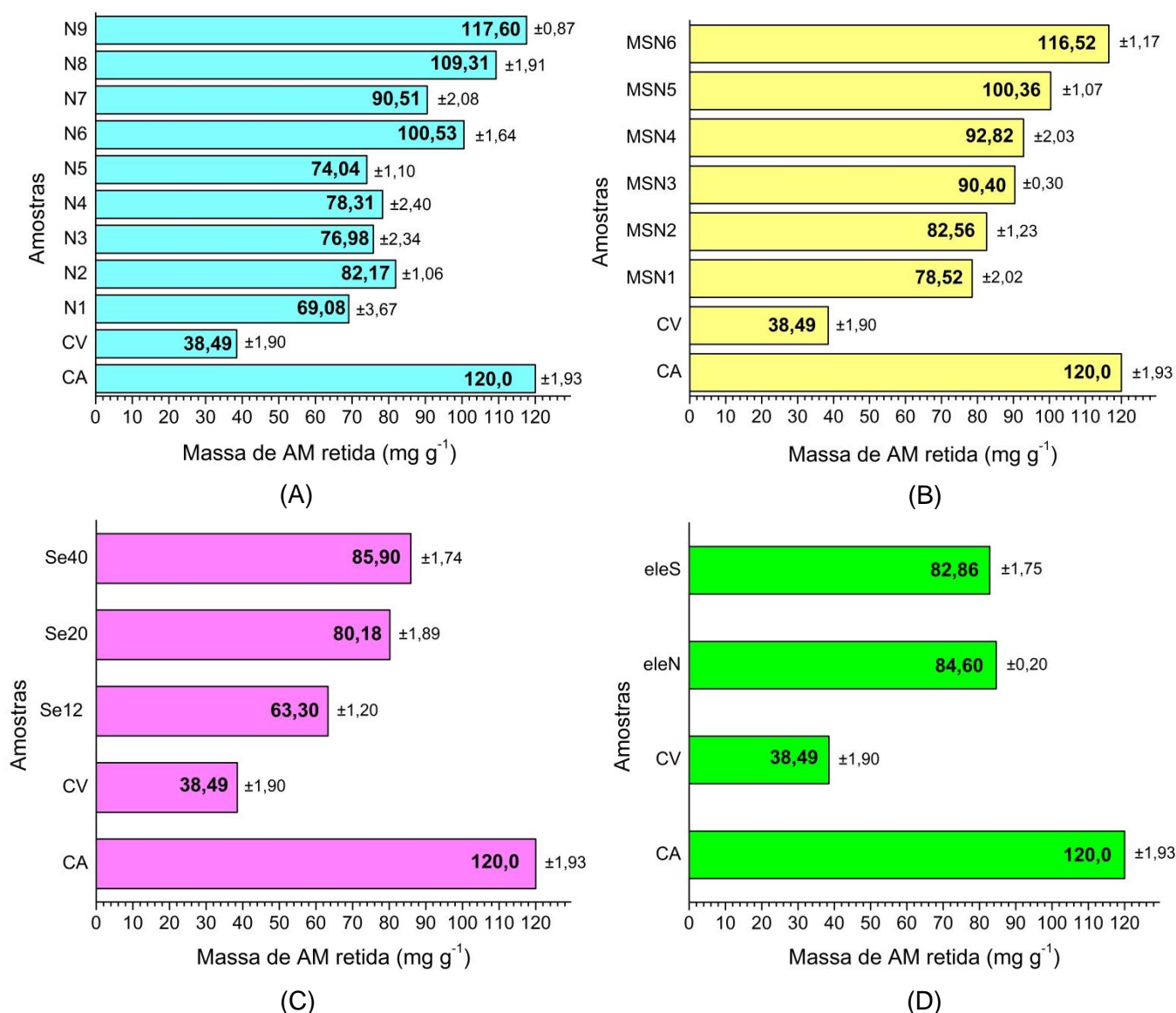


Figura 33. (A) Valores de índice de AM para as amostras controle (CV) e (CA) e tratadas com HNO₃ (N); (B) tratadas com H₂SO₄/HNO₃ (MSN); (C) tratadas com SeO₂/H₂O₂ (Se) e (D) eletro-oxidadas (ele).

As amostras N9 e MSN6 alcançaram resultados muito próximos à amostra CA. Logo, pode-se sugerir que a concentração da solução ácida, associada ao tempo de reação pode ser determinante na inclusão de grupos funcionais como: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, e/ou $\text{C}=\text{O}$ na superfície do carvão. Estes grupos favorecem as ligações com moléculas do tipo AM, causando o aumento de carga negativa na superfície dos carvões, e, conseqüentemente, da capacidade de troca catiônica (CTC) entre a superfície e íons metálicos (LI et al., 2002; NASSER & HENDAWY, 2003; CARRIER et al., 2012).

O cátion azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$) pode simular a adsorção de cátions como: Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e H_3O^+ nos solos, caracterizando, portanto, uma boa forma de medida da CTC, característica físico-química fundamental para a fertilidade do solo (CHEN et al., 1974).

As amostras selenadas (Se) e eletro-oxidadas (ele) (Figura 33 C e D, respectivamente) não apresentaram propriedades adsorptivas tão eficientes quanto às amostras resultantes dos tratamentos N e MSN, mas ainda mostraram ter maior capacidade de adsorção de AM que a amostra CV. É possível verificar que à medida que se aumentou o volume de H_2O_2 , a capacidade de adsorção de AM tornou-se maior. Assim, sugere-se que a quantidade de agente oxidante pode ser um fator importante na inclusão de grupos funcionais na superfície do carvão. Quanto ao processo de eletro-oxidação, verificou-se que os diferentes meios reacionais não influenciaram de modo significativo no processo de adsorção, tanto que, as amostras eleN e eleS, apresentaram resultados bastante semelhantes.

5.1.10. Medida de área superficial – Método BET

A Figura 34 apresenta as isotermas obtidas por meio da análise de adsorção-dessorção de $\text{N}_{2(g)}$ das amostras controle (CV) e das amostras tratadas, (N1), (N9), (MSN1), (MSN6), (Se40) e (eleN) selecionadas a partir dos resultados de adsorção de AM (X/M menor e maior, respectivamente para as rotas N e MSN, e maior para Se e ele).

A isoterma é uma função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas (Anexo III), as isotermas ilustradas correlacionam com a isoterma III, a qual é característica da adsorção em multicamadas, e pode ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos. As isotermas têm formas semelhantes e apresentam histerese, que indica a presença de mesoporos (LÓPEZ et al., 2003; EL-SAYED & BANDOSZ, 2004; GRYGLEWICZ et al., 2005; CARRIER et al., 2012).

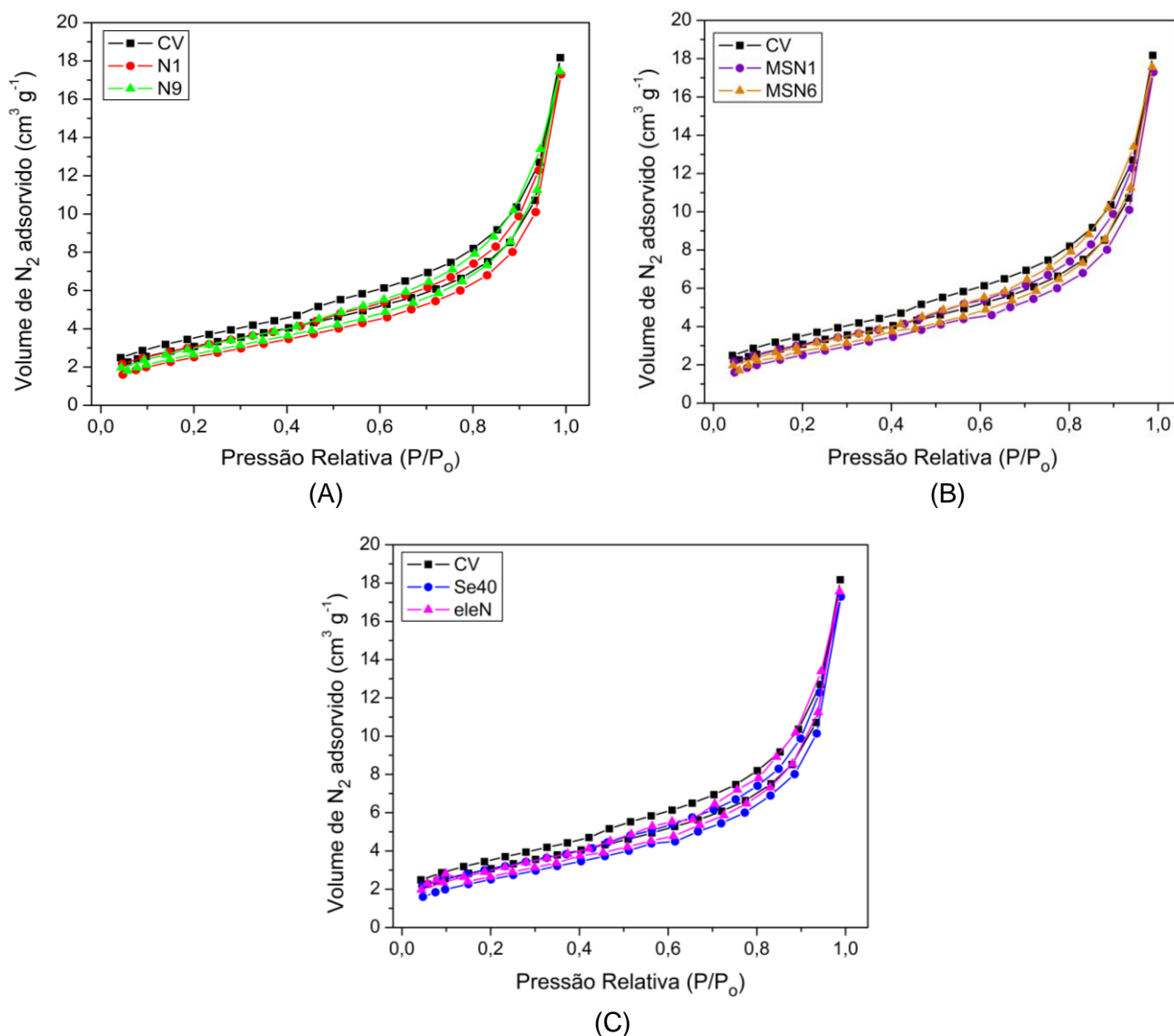


Figura 34. (A) Isotermas de adsorção e dessorção de $N_{2(g)}$ das amostras controle (CV), N1 e N9; (B) MSN1 e MSN6 e (C) Se40 e eleN.

As características estruturais dos carvões avaliados são mostradas na Tabela 11.

É possível verificar que com a aplicação dos tratamentos oxidantes, ocorreu uma diminuição da área superficial (S_{BET}), com exceção das amostras MSN1, MSN6 e eleN. Este fato pode estar relacionado a fatores, tais como, o bloqueio da entrada do poro pelos grupos funcionais contendo oxigênio ou, destruição das paredes dos poros pelo tratamentos oxidantes (SHIM et al., 2001; STRELKO, & MALIK, 2002; LÓPEZ et al., 2003). O teor de cinzas dos finos de carvão vegetal (de cerca de 29 %) também pode ter contribuído para a obstrução dos poros, resultando em uma baixa área superficial (SHINOGI & KANRI, 2003; SONG & GUO, 2012). A mesma tendência foi observada quanto ao volume de poros (V_P), quando se comparou a amostra CV com as amostras tratadas.

Tabela 11. Características texturais de adsorção/dessorção de $N_{2(g)}$ das amostras controle (CV) e tratadas (N), (MSN), (Se) e (ele).

| Amostra | S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) | V_P ($cm^3 g^{-1}$) | *D (Å) |
|---------|-------------------------------|----------------------------|-----------|
| CV | 11,19 | 0,028 | 50,22 |
| N1 | 9,5 | 0,027 | 56,14 |
| N9 | 10,11 | 0,027 | 53,44 |
| MSN1 | 57,03 | 0,152 | 53,47 |
| MSN6 | 45,83 | 0,038 | 166,10 |
| Se40 | 7,05 | 0,026 | 73,80 |
| eleN | 14,93 | 0,034 | 45,41 |

* Microporo $D < 20$; Mesoporo $20 < D < 500$; Macroporo $D > 500$.

O diâmetro médio dos poros ($D \sim 71,22$) reafirma a característica de mesoporosidade indicada pelas isotermas. No entanto, verificou-se que esta propriedade não foi alterada significativamente pelos tratamentos oxidantes, indicando que os tratamentos não alteraram de modo expressivo a estrutura mesoporosa do carvão (GREGG & SING, 1982; ROUQUEROL et al., 1999; LÓPEZ et al., 2003; GRYGLEWICZ et al., 2005).

Por conseguinte, pode-se sugerir que a satisfatória adsorção de AM apresentada principalmente pelas amostras tratadas (N9) e (MSN6), se deu mais provavelmente por via química, a partir da ligação entre os grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do carvão com o AM, dada as características texturais dos materiais.

5.2. Obtenção de grupos amina ($-NH_2$) por redução dos grupos nitro ($-NO_2$)

5.2.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de criar sítios com ligantes nitrogenados para a interação do material com micronutrientes de plantas, como o Cu^{2+} , ácidos de dureza intermediária de Pearson, aplicou-se o processo de redução dos grupos nitro, a partir dos agentes redutores Fe/HCl.

Os espectros comparativos entre as amostras oxidadas/nitradas dos tratamentos (N) e (MSN) e reduzidas (RN) e (RMSN) respectivamente, são mostrados na Figura 35.

Pode-se observar que apesar das modificações serem muito sutis devido ao baixo teor de nitrogênio quando comparado com a massa total da amostra, a banda de absorção de grupos $-NO_2$ em 1535 cm^{-1} praticamente desaparece, principalmente para

as amostras resultantes do tratamento MSN (Figura 35 B). Para esta mesma série de amostras, pode-se observar um alargamento da banda em torno de 1600 cm^{-1} , que pode estar associada à sobreposição da banda de deformação angular N–H ($1580\text{-}1495\text{ cm}^{-1}$) a banda de estiramento C=C de anéis aromáticos (HUUHTANEN et al., 2002; WANG et al., 2010).

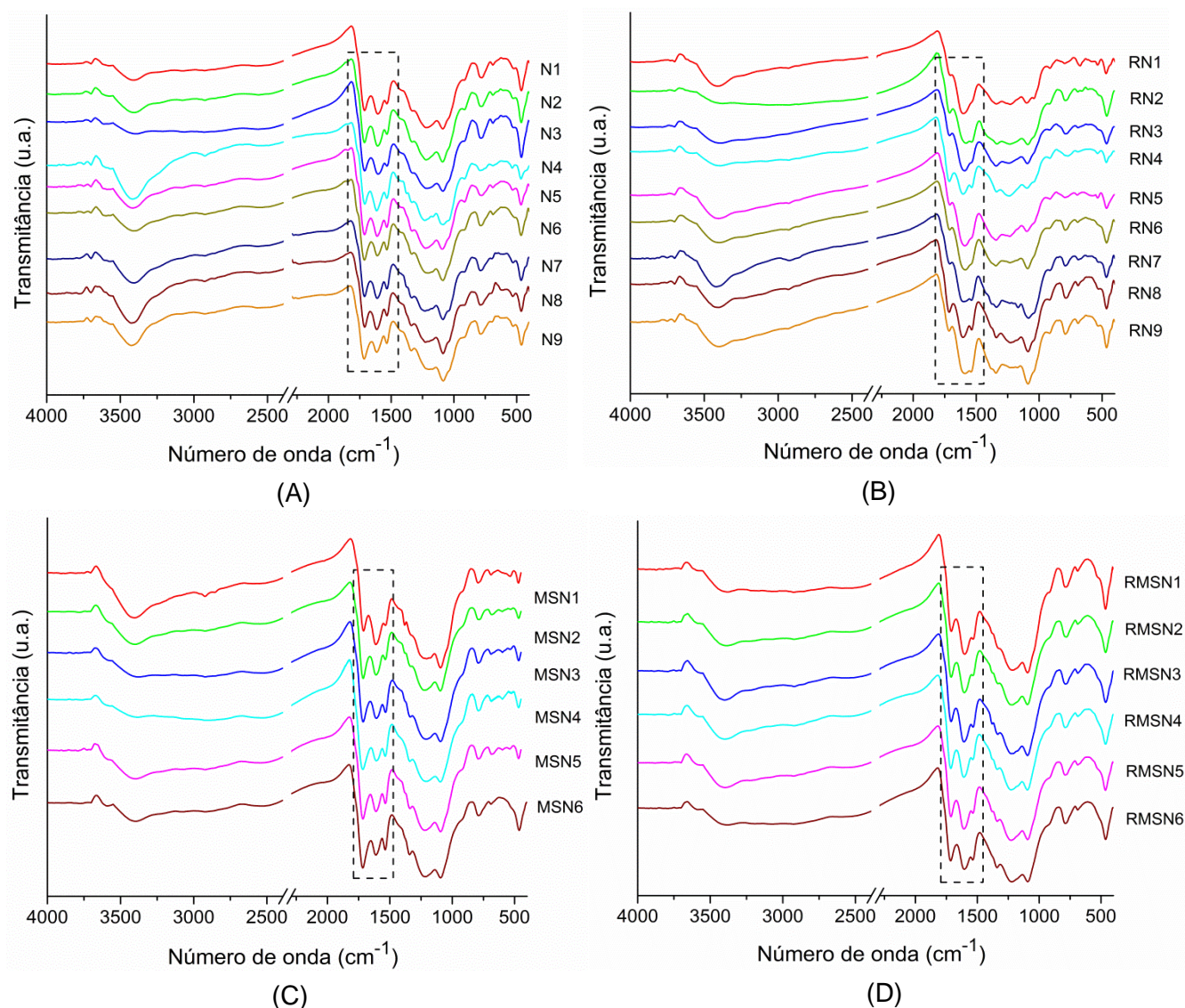


Figura 35. (A) Espectros de FTIR das amostras tratadas com HNO_3 (N) e (B) posteriormente submetidas ao processo de redução (RN); (C) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN) e (D) posteriormente submetidas ao processo redução (RMSN).

Dada à sobreposição das bandas, realizou-se uma análise semi-quantitativa, a partir do cálculo das áreas das bandas da região de grupos nitro ($1580\text{-}1495\text{ cm}^{-1}$), pelo método de integração após traçar a linha base. Os resultados comparativos entre as amostras tratadas com HNO_3 (N) e $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN), submetidas ao processo de redução, (RN) e (RMSN) são apresentados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12. Áreas calculadas a partir dos espectros de FTIR das amostras tratadas com HNO_3 (N) e posteriormente submetidas ao processo redução (RN).

| Amostras | Área ($-\text{NO}_2$) | |
|----------|-------------------------|--------------|
| | Nitração (N) | Redução (RN) |
| N1 | 106,82 | 64,38 |
| N2 | 170,04 | 109,55 |
| N3 | 126,41 | 115,92 |
| N4 | 119,21 | 110,61 |
| N5 | 168,82 | 106,03 |
| N6 | 168,36 | 142,29 |
| N7 | 153,77 | 119,13 |
| N8 | 137,80 | 123,80 |
| N9 | 255,50 | 134,85 |

Tabela 13. Áreas calculadas a partir dos espectros de FTIR das amostras tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN) e posteriormente submetidas ao processo redução (RMSN).

| Amostras | Área ($-\text{NO}_2$) | |
|----------|-------------------------|----------------|
| | Nitração (MSN) | Redução (RMSN) |
| MSN1 | 82,18 | 55,13 |
| MSN2 | 95,69 | 74,97 |
| MSN3 | 114,89 | 50,63 |
| MSN4 | 133,12 | 82,67 |
| MSN5 | 171,88 | 78,17 |
| MSN6 | 193,18 | 95,90 |

A partir dos resultados apresentados, pode-se verificar que a área correspondente à absorção de $-\text{NO}_2$ das amostras reduzidas (RN e RMSN) decresceu em relação às amostras nitradas (N e MSN), indicando que os grupos $-\text{NO}_2$ podem ser eficientemente convertidos em grupos amino, melhores ligantes com ácidos de dureza intermediária de Pearson, em um processo simples e barato de redução.

Ainda pode-se observar na Figura 35, mostrada anteriormente, um sensível decréscimo na intensidade da banda referente aos estiramentos $\text{C}=\text{O}$ de grupos carboxílicos em torno de 1720 cm^{-1} , que pode estar associado a possível formação de

quelatos dos grupos carboxílicos originais com ácidos duros de Pearson, como os íons Fe^{3+} formados durante a reação (STAINSACK et al., 2003).

5.2.2. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Verificou-se que os espectros das amostras nitradas/reduzidas RN e RMSN, também apresentaram a característica linha estreita de RLO em aproximadamente 350 mT, como pode ser visto na Figura 36 (BARANCIKOVÁ et al., 1997; RIVERO et al., 1998; NOVOTNY, 2002).

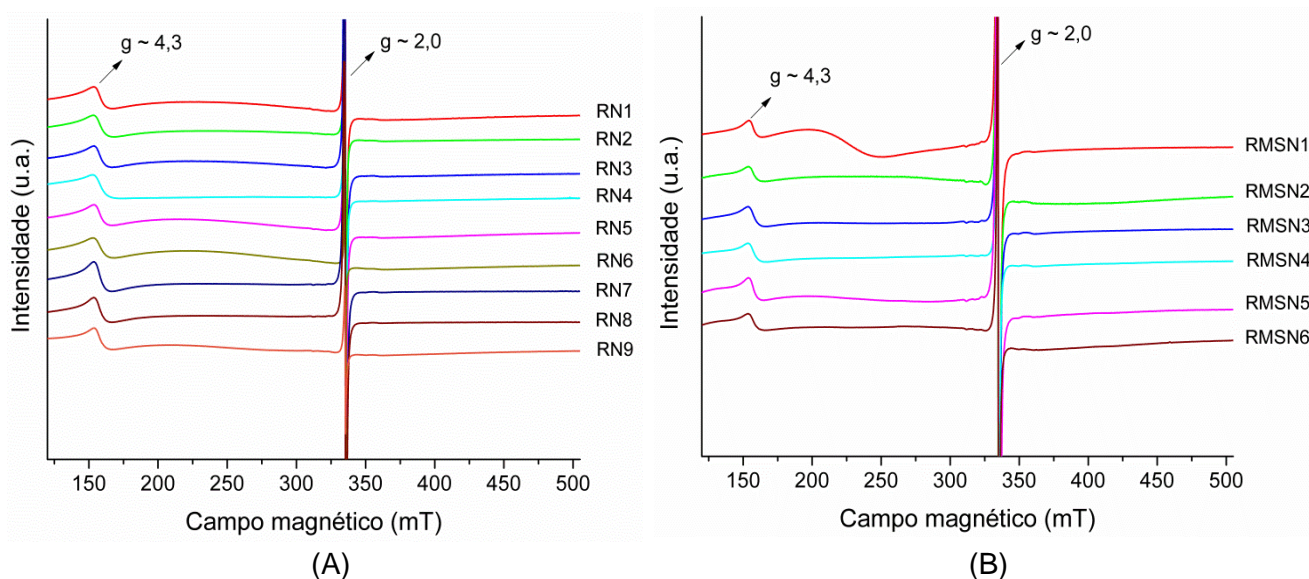


Figura 36. (A) Espectros de EPR das amostras tratadas com HNO_3 (N) posteriormente submetidas ao processo de redução (RN); (B) tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN) e posteriormente submetidas ao processo redução (RMSN) com varredura de campo de 500 mT a 77 K.

Os sinais observados em $g \cong 4,3$ (150 mT) são típicos de íons Fe^{3+} em alto spin ($S = 5/2$) em simetria rômica distorcida, ligados a grupos carboxílicos ou fenólicos em complexos de esfera interna, como indicado pelos resultados de FTIR (ALLARD et al., 2004). O aumento da intensidade da linha fina em $g \cong 4,3$ para todas as amostras (comparadas às amostras N e MSN na sessão 5.1.8.) indica que os íons Fe^{3+} ficam isolados em maiores proporções, sugerindo que mesmo para ácidos duros como o Fe^{3+} a formação de grupos amino facilita a complexação no material produzido (Da SILVA, 2001).

Nas Tabelas 14 e 15, apresentadas a seguir, pode-se observar que os teores de radicais livres determinados para as amostras reduzidas também foram relativamente altos, assim como as respectivas amostras nitradas (N) e (MSN), apresentando valores

na ordem de 10^{17} a 10^{19} spins g^{-1} , o que facilitaria a interação com outros átomos ou grupos químicos presentes no solo (MANGRICH et al., 2005). As amostras RMSN, apresentaram teores de RLO superiores às amostras RN, e muito semelhantes entre si. Este acréscimo no valor pode ser consequência da menor interação entre orto-fenolatos, bases duras de Pearson, formadores de orto-semiquinonas, com íons metálicos Fe^{3+} , também ácidos duros de Pearson (HUHEEY, 1972; NOVOTNY & NETO 2002; NOVOTNY et al., 2006).

Tabela 14. Parâmetros de EPR das amostras tratadas HNO_3 (N) e posteriormente submetidas ao processo redução (RN).

| Amostra | spin g^{-1} | Fator g |
|---------|-----------------------|---------|
| RN1 | $2,43 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| RN2 | $1,78 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| RN3 | $2,87 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| RN4 | $4,09 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| RN5 | $2,26 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| RN6 | $4,43 \times 10^{16}$ | 2,0031 |
| RN7 | $4,69 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| RN8 | $2,67 \times 10^{17}$ | 2,0032 |
| RN9 | $2,37 \times 10^{16}$ | 2,0033 |

Tabela 15. Parâmetros de EPR das amostras tratadas H_2SO_4/HNO_3 (MSN) e posteriormente submetidas ao processo redução (RMSN).

| Amostra | spin g^{-1} | Fator g |
|---------|-----------------------|---------|
| RMSN1 | $5,91 \times 10^{19}$ | 2,0032 |
| RMSN2 | $1,66 \times 10^{19}$ | 2,0032 |
| RMSN3 | $3,48 \times 10^{19}$ | 2,0032 |
| RMSN4 | $1,99 \times 10^{19}$ | 2,0032 |
| RMSN5 | $6,21 \times 10^{19}$ | 2,0032 |
| RMSN6 | $1,21 \times 10^{19}$ | 2,0032 |

Os valores de g (2,0031 - 2,0033) sugerem que a densidade de spin continua localizada sobre átomos de carbono, tendendo para próximos de átomos de oxigênio à medida que o valor de g aumenta (MANGRICH et al., 2005; NOVOTNY & NETO, 2002; NOVOTNY et al., 2006; ANGELO et al., 2014).

5.3. Avaliação da Complexação das Amostras Funcionalizadas

5.3.1. Íon sonda Cu^{2+}

5.3.1.1. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

O Cu^{2+} (d^9) normalmente está coordenado a seis ligantes em sistemas distorcidos com duas ligações mais alongadas que as quatro restantes e com o elétron desemparelhado no orbital $d_{x^2-y^2}$. Assim as transições eletrônicas possíveis são $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{xy}$ e $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{xz}, d_{yz}$, e como este íon possui mais de cinco elétrons d , a constante de acoplamento spin-órbita é negativa (-830 cm^{-1}), resultando em fatores g maiores que o g_e (PARISH, 1990):

$$g_{\parallel} = 2,0023 + 8 k 830 / \Delta E (d_{x^2-y^2} - d_{xy}); \quad g_{\perp} = 2,0023 + 2 k' 830 / \Delta E (d_{x^2-y^2} - d_{xz}, d_{yz})$$

Os valores típicos são: $2,1 > g_{\parallel} > 2,35$ e $2,02 > g_{\perp} > 2,07$

Comumente o aumento do caráter covalente leva a um aumento de ΔE e diminuição de k , e, conseqüentemente, a redução de Δg (NOVOTNY, 2002).

O cobre possui dois isótopos com abundância natural significativa, ^{63}Cu (69,09 %) e ^{65}Cu (30,91 %), sendo que ambos possuem $I = 3/2$, deste modo, espera-se um quarteto para ambos os isótopos e como os momentos magnéticos nucleares são similares, as linhas são próximas e nem sempre é possível distingui-las. A interação hiperfina pode ser anisotrópica, sendo que A_{\parallel} é normalmente sete vezes maior do que A_{\perp} (PARISCH, 1990).

Diversos fatores estão envolvidos quanto ao efeito dos ligantes na constante de acoplamento hiperfino (A), e isto acarreta em uma dificuldade na interpretação. No Cu^{2+} o elétron desemparelhado está localizado no orbital $d_{x^2-y^2}$, que faz ligação σ com os ligantes. Como os elétrons de ligações σ tem considerável caráter s , pois estão em orbitais moleculares ligantes híbridos, quanto maior a densidade eletrônica nestes orbitais moleculares, maior será o valor de A . Por conseguinte, para o Cu^{2+} , o aumento da covalência das ligações leva a um aumento do valor de A (NOVOTNY, 2002).

O valor de g_{\parallel} diminui com o aumento da intensidade do campo ligante equatorial, logo, este parâmetro fornece informações a respeito da força de interação e do tipo de átomo coordenado ao Cu^{2+} no plano equatorial. Geralmente, o valor de g_{\parallel} decresce na seguinte ordem de diferentes átomos ligantes: oxigênio > nitrogênio > enxofre (LU & JOHNSON, 1997).

A fim de testar a capacidade de complexação da amostra sem tratamento (CV), o processo aplicado às amostras tratadas também foi aplicado a esta amostra, identificada como CVCu. Verificou-se que o espectro de EPR da amostra CVCu (Figura 37), não apresentou as linhas paralelas características de espectros de Cu^{2+} , o que não permite a

simulação do espectro, indicando que a complexação de íons Cu^{2+} não ocorreu com este material.

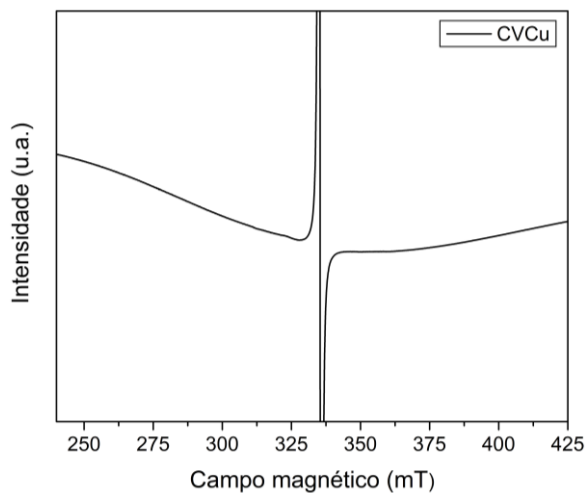
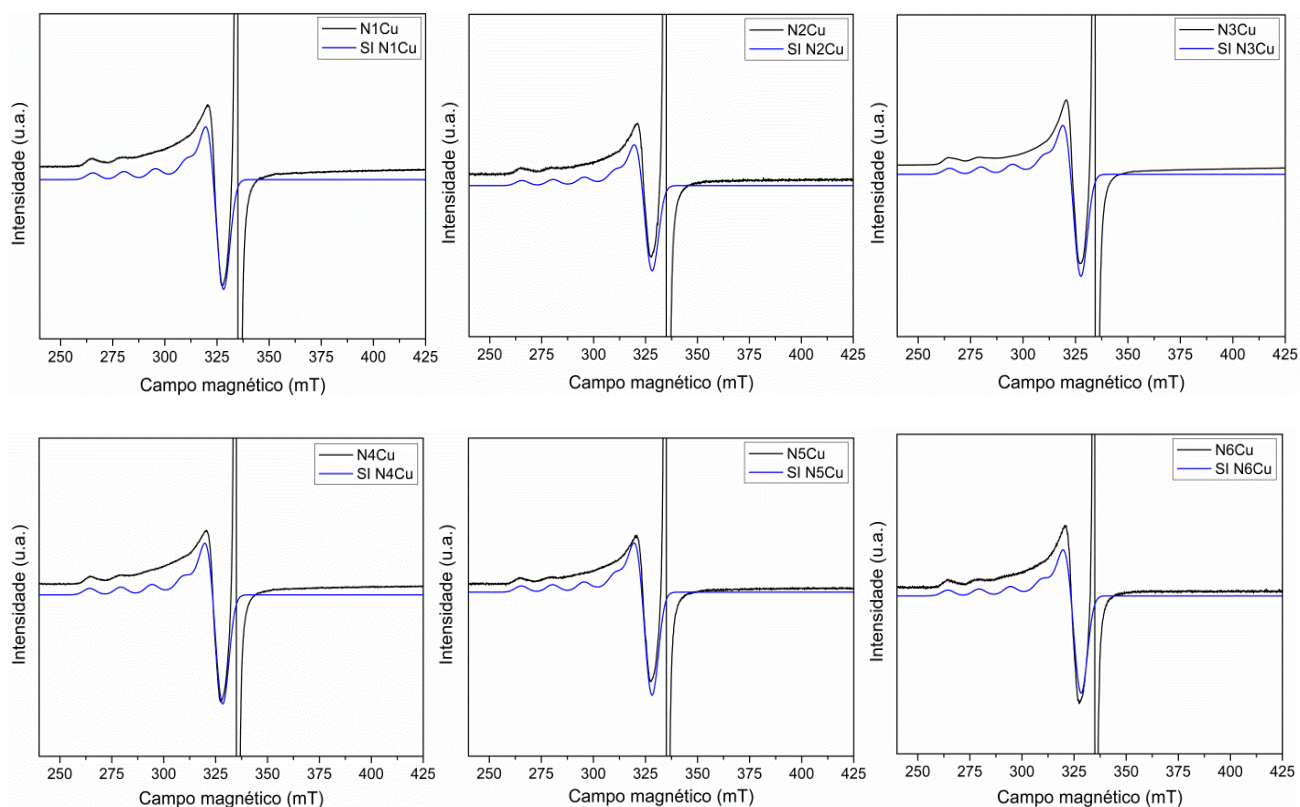


Figura 37. Espectro de EPR da amostra controle (CV) submetida ao processo de complexação com íons Cu^{2+} (CVCu) com varredura de campo de 200 mT a 77 K.

Nas Figuras 38, 39, 40 e 41 são mostrados os espectros experimentais das amostras tratadas submetidas à complexação, NCu, MSNCu, SeCu e eleCu, respectivamente, em primeira derivada, juntamente com espectros simulados.



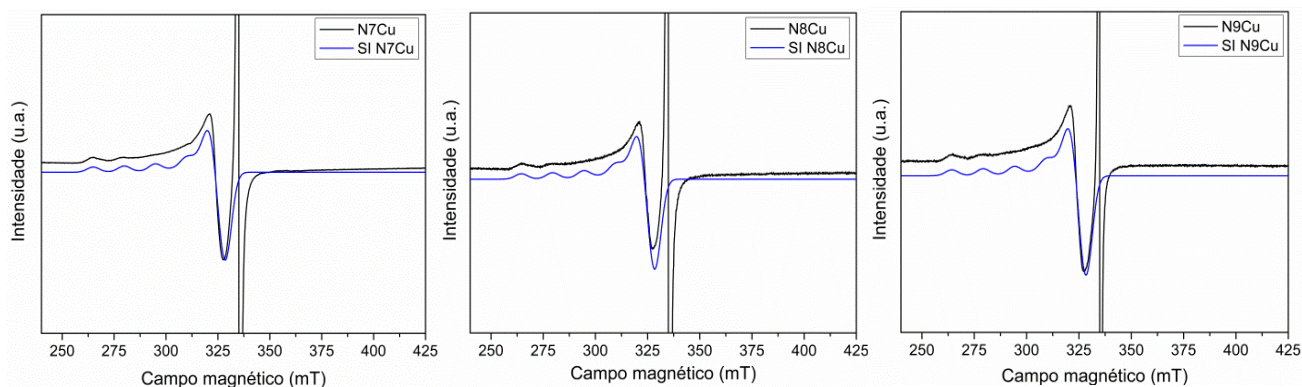


Figura 38. Espectros de EPR experimental NCu (em preto) e simulado SI NCu (em azul) das amostras tratadas com HNO_3 (N) com varredura de campo de 200 mT a 77 K.

Nesta série de complexos, pode-se observar que os espectros não apresentaram resolução da região do g_{\perp} , o que indica que os complexos existentes devem possuir somente oxigênios como átomos doadores de pares eletrônicos, o que é coerente, considerando-se que houve a introdução de grupos oxigenados (carboxilas e fenóis) na estrutura dos carvões submetidos ao processo de funcionalização (LU & JOHNSON, 1997).

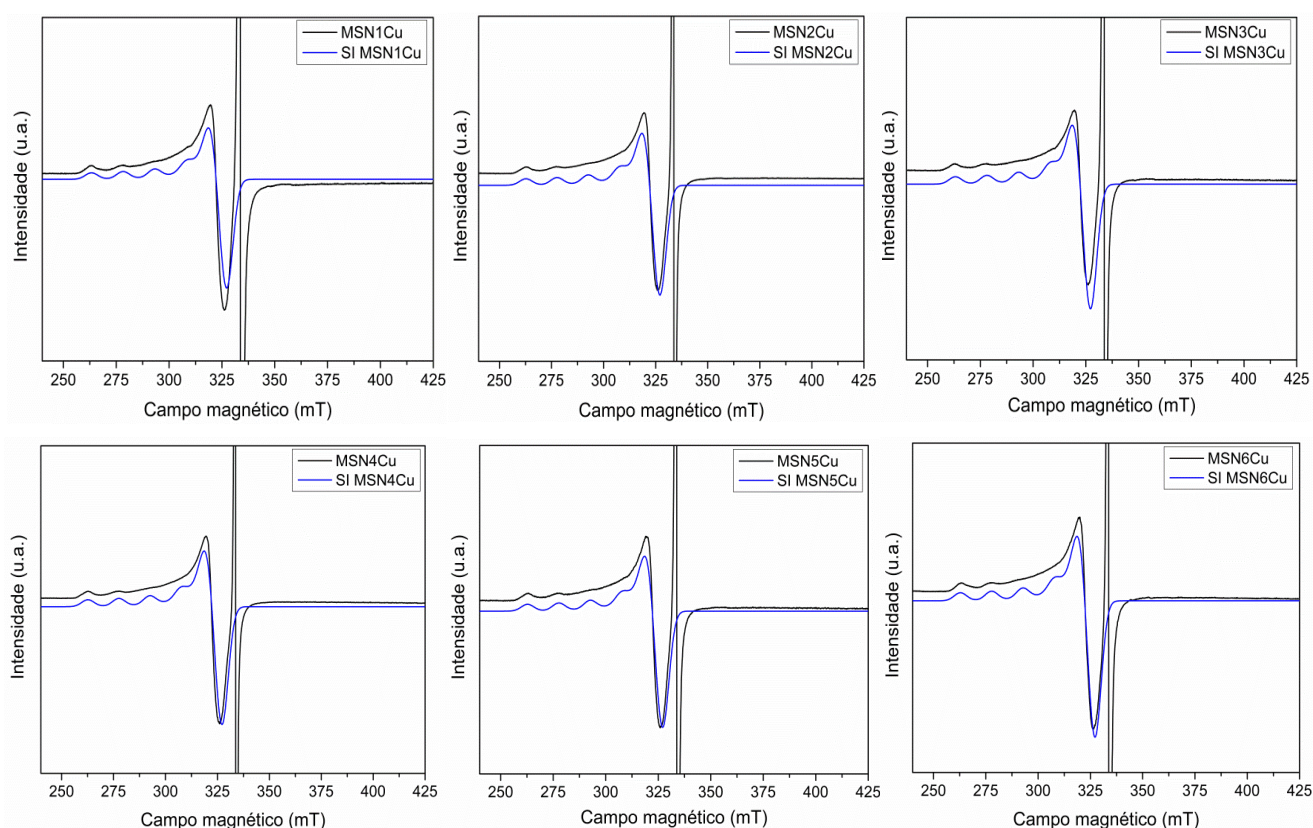


Figura 39. Espectros de EPR experimental MSNCu (em preto) e simulado SI MSNCu (em azul) das amostras tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN) com varredura de campo de 200 mT a 77 K.

Os espectros de EPR das amostras SeCu e eleN exibem interações hiperfinas fracas, como pode ser visto nas Figuras 40 e 41, respectivamente. Este fato pode ser atribuído à interação de alargamento dipolar entre íons Cu^{2+} , por causa da fraca ligação destes íons com o material orgânico oxidado.

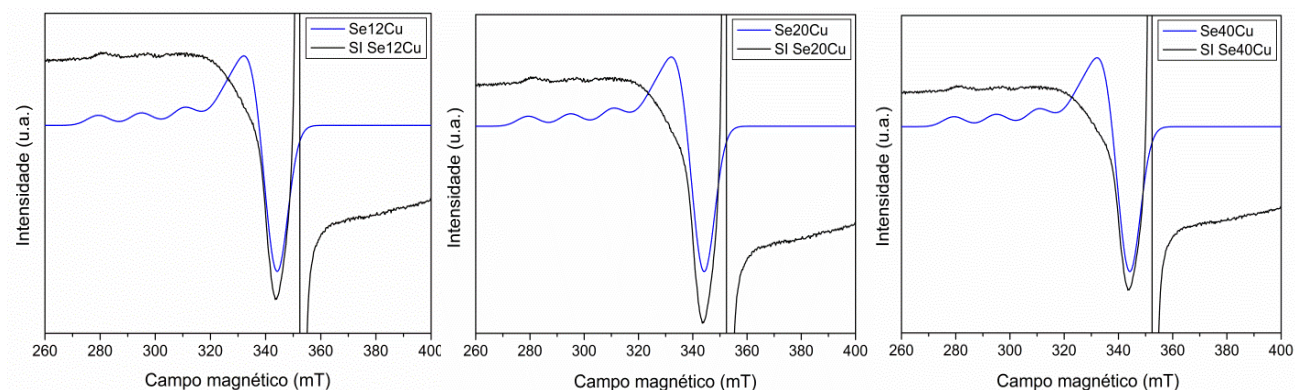


Figura 40. Espectros de EPR experimental SeCu (em preto) e simulado SI SeCu (em azul) das amostras tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) com varredura de campo de 200 mT a 77 K.

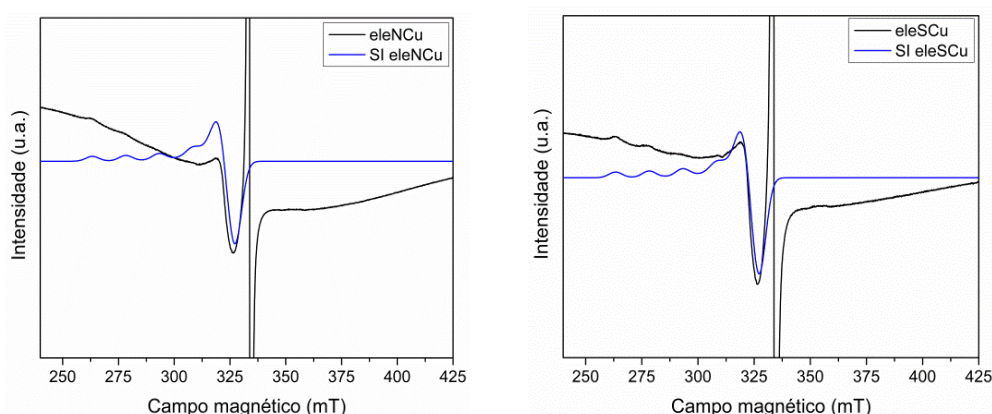


Figura 41. Espectros de EPR experimental eleCu (em preto) e simulado SI eleCu (em azul) das amostras eletro-oxidadas (ele) com varredura de campo de 200 mT a 77 K.

Os parâmetros dos Hamiltonianos de spins para os compostos de coordenação NCu, MSNCu, SeCu e eleCu, são apresentados nas Tabelas 16, 17, 18 e 19.

As constantes de acoplamento hiperfino paralelo A_{\parallel} e os fatores g_{\parallel} indicam campo ligante fraco em torno do íon Cu^{2+} composto por pelo menos dois átomos de oxigênio (LAKATOS et al., 1977; GOODMAN et al., 1984; SENESI et al., 1987; SENESI & CALDERON, 1988; LU & JOHNSON, 1997; STAINSACK et al., 2003; MANGRICH et al., 1998; BOURLINOS et al., 2011; ANGELO et al., 2014).

Tabela 16. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação NCu.

| Complexo | $A_{ }$ (10^{-4} cm^{-1}) | A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1}) | $g_{ }$ | g_{\perp} | $g_{ }/A_{ }$ | g_{iso} |
|----------|---|--|----------|-------------|-----------------|-----------|
| N1Cu | 162 | 10 | 2,33 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| N2Cu | 162 | 10 | 2,33 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| N3Cu | 162 | 10 | 2,33 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| N4Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| N5Cu | 163 | 10,2 | 2,33 | 2,07 | 143 | 2,1 |
| N6Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| N7Cu | 163 | 10,5 | 2,33 | 2,07 | 143 | 2,1 |
| N8Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 143 | 2,1 |
| N9Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |

A relação das constantes de acoplamento: $A_{||} > A_{\perp}$; $g_{||} > g_{\perp}$ sugerem que os complexos possuem geometria octaédrica. Contudo, os valores calculados de $g_{||}/A_{||} \cong 144$ são consistentes com estruturas distorcidas (ANITHA et al., 2012). Os valores de $g_x = g_y$, $A_x = A_y$ e $g_{||} > g_{\perp} > 2$ sugerem distorções para simetrias quadrada planar ou tetraédrica. Complexos com valores de $g_{||}/A_{||}$ entre 105-145 cm apresentam tipicamente configuração quadrada planar, e aqueles com valores entre 135-250 cm tem configuração tetraédrica distorcida, o que sugere a formação de estruturas variando entre essas duas simetrias para os complexos estudados (STAINSACK et al, 2003; ANGELO et al., 2014).

As estimativas de g_{iso} menores que 2,3 indicam caráter covalente da ligação metal-ligante (ANITHA et al., 2012).

Tabela 17. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação MSNCu.

| Complexo | $A_{ }$ (10^{-4} cm^{-1}) | A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1}) | $g_{ }$ | g_{\perp} | $g_{ }/A_{ }$ | g_{iso} |
|----------|---|--|----------|-------------|-----------------|-----------|
| MSN1Cu | 163 | 10,8 | 2,33 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| MSN2Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,2 |
| MSN3Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| MSN4Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,2 |
| MSN5Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,2 |
| MSN6Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |

Tabela 18. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação SeCu.

| Complexo | $A_{ }$ (10^{-4} cm^{-1}) | A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1}) | $g_{ }$ | g_{\perp} | $g_{ }/A_{ }$ | g_{iso} |
|----------|---|--|----------|-------------|-----------------|-----------|
| Se12Cu | 163 | 10,0 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| Se20Cu | 163 | 10,0 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| Se40Cu | 163 | 10,0 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |

Tabela 19. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação eleCu.

| Complexo | $A_{ }$ (10^{-4} cm^{-1}) | A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1}) | $g_{ }$ | g_{\perp} | $g_{ }/A_{ }$ | g_{iso} |
|----------|---|--|----------|-------------|-----------------|-----------|
| eleNCu | 163 | 10,0 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| eleSCu | 163 | 10,0 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |

5.3.1.2. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Ultravioleta – Visível (DRUV-Vis)

Os complexos de Cu^{2+} , com configuração d^9 , apresentam invariavelmente uma geometria octaédrica, com distorção tetragonal. Esse fato é consequência do princípio de Jahn-Teller, que prevê a perda de degenerescência para sistemas não lineares, sempre que ocorrer ganho de energia. Um complexo d^9 octaédrico é degenerado, pois o elétron desemparelhado pode ocupar tanto o orbital $d_{x^2-y^2}$ como o orbital d_{z^2} . As distorções tetragonais abaixam a energia da configuração d_{z^2} , estabilizando a molécula (SHRIVE & ATKINS, 2008).

Em virtude do efeito de Jahn-Teller, os complexos de Cu^{2+} apresentam uma geometria D_{4h} alongada na direção do eixo z, com os ligantes axiais bastante afastados, favorecendo a coordenação no plano xy e convertendo-os com facilidade em estruturas quadradas planares, de acordo com o diagrama de níveis de energia apresentado na Figura 42 (SHRIVER & ATKINS, 2008).

Nos espectros UV-Vis de complexos metálicos, as principais bandas de absorção registradas são atribuídas basicamente a três tipos de transições. As absorções na região do ultravioleta, de alta energia, estão relacionadas com as transições internas dos ligantes (LL) ($n \rightarrow \pi$ e $\pi \rightarrow \pi^*$), onde n, é o orbital não ligante, π , é o orbital ligante e π^* o orbital anti-ligante. As bandas que aparecem na região do ultravioleta/visível estão relacionadas às transições de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), $\pi \rightarrow d\pi$, e as de menor intensidade, na região do visível, são atribuídas às transições d-d (TABBI et al., 1997).

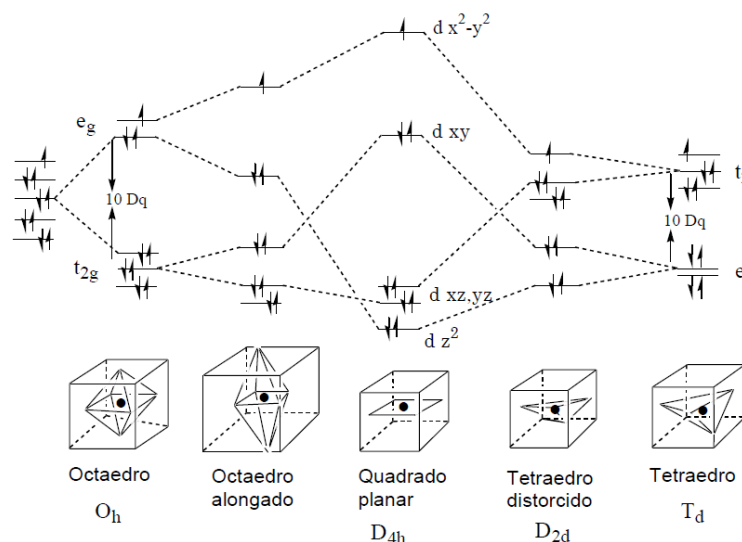


Figura 42. Diagrama de níveis de energia para o íon $\text{Cu}^{2+} d^9$ em vários campos ligantes.

Fonte: Solomon & Lever, 1999.

Para os ligantes orgânicos, as transições intraligantes (LL), $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes aos grupos cromóforos $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, são registradas na literatura na região entre 196-313 nm, estas, são transições totalmente permitidas pelas regras de seleção (Laporte e spin) (SHRIVER & ATKINS, 2008; TABBI et al., 1997; TUMER et al., 1997). Nos espectros dos complexos das amostras N e MSN (Figura 43), a banda apresenta-se em 307 e 313 nm, respectivamente. Nos complexos é comum encontrar deslocamentos das bandas devido à presença do íon metálico (TUMER et al., 1997).

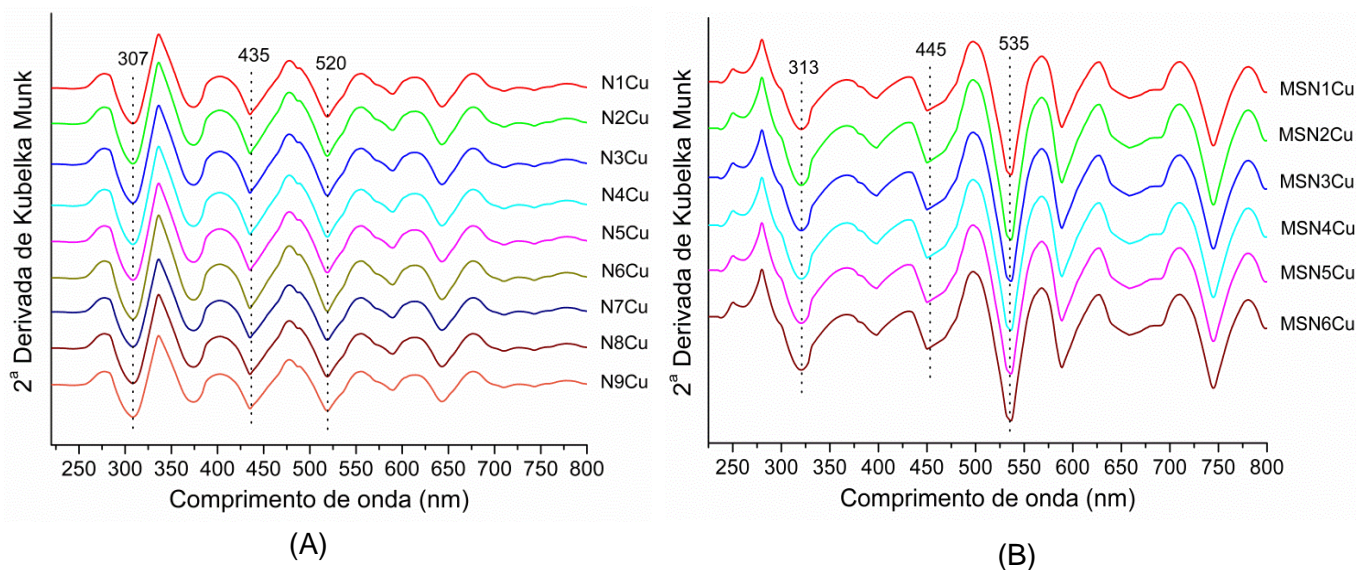


Figura 43. (A) Espectros de DRUV-Vis em segunda derivada da função Kubelka-Munk dos complexos de Cu^{2+} das amostras tratadas NCu e (B) MSNCu.

As bandas referentes às transições TCLM ($\pi \rightarrow d\pi$) aparecem na região de 320-450 nm. Estas bandas também são totalmente permitidas pelas regras de seleção (Laporte e spin). É possível verificar que a absorção característica da transição TCLM encontra-se um pouco deslocada para a série de complexos (NCu), em 435 nm, e para a série (MSNCu), em 445 nm (TABBI et al., 1997; TUMER et al., 1997; SHRIVER & ATKINS, 2008; ANITHA et al., 2012).

As bandas concernentes às transições d-d de complexos de Cu^{2+} coordenados a ligantes contendo nitrogênio e oxigênio como átomos doadores, apresentam comumente absorções em torno de 550 nm. Logo, as inflexões centradas em 520 e 530 nm podem ser atribuídas a transição ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ (CERCHIARO, 2005; ANITHA et al., 2012).

Não foi possível detectar as transições características de complexos de Cu^{2+} para as amostras resultantes dos tratamentos (Se - $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$) e (ele - eletro-oxidação) pela técnica de UV-Vis, e, portanto, não serão exibidos. Mas, pôde-se confirmar a formação dos quelatos de Cu^{2+} destas amostras pela espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR), como discutido na sessão 5.3.1.1.

5.3.2. Íon sonda VO^{2+}

5.3.2.1. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

O íon vanadilo (VO^{2+}) é um sistema d^1 com o elétron desemparelhado no orbital d_{xy} , deste modo, as transições eletrônicas possíveis são $d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$ e $d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2}$, d_{yz} , e como este íon possui menos de cinco elétrons d , a constante de acoplamento spin-órbita é positiva (248 cm^{-1}), o que resulta em fatores g menores que o fator g do elétron ($g_e = 2,0023$) (PARISH, 1990):

$$g_{\parallel} = 2,0023 - 8 k \cdot 248 / \Delta E (d_{xy} - d_{x^2-y^2}); \quad g_{\perp} = 2,0023 - 2 k' \cdot 248 / \Delta E (d_{xy} - d_{x,z}, d_{y,z})$$

Os valores típicos são: $1,97 > g_{\parallel} > 1,93$ e $2,00 > g_{\perp} > 1,96$

O ${}^{51}\text{V}$ possui (99,75 % de abundância isotópica) possui momento magnético nuclear $I = 7/2$, apresentando assim, estrutura hiperfina, com oito linhas, o que é comumente observado. A constante de interação hiperfina (A) pode ser anisotrópica, com A_{\parallel} sendo sempre maior do que a A_{\perp} e quando estão sob a forma de matéria condensada apresentam espectros com dezesseis linhas, oito correspondentes ao espectro paralelo e oito ao espectro perpendicular. Pode ocorrer a não distinção de todas as dezesseis linhas em amostras sob a forma de pó, soluções congeladas, materiais mal cristalizados, ou vidros, porque algumas destas linhas podem estar superpostas, principalmente na parte central do espectro (NOVOTNY, 2002).

Os parâmetros g e A refletem a natureza dos ligantes do vanádio e há uma alta correlação negativa entre estes parâmetros. Com o aumento da covalência, a energia do estado excitado aumenta e este aumento da separação entre os níveis energéticos dos orbitais d (ΔE) leva a um aumento do valor g aproximando-o do g_e . Além disto, com o aumento da covalência, a deslocalização do elétron desemparelhado para dentro do ligante reduz a constante de interação hiperfina, que mede a interação do momento magnético do elétron desemparelhado do vanádio com o momento magnético do seu núcleo. Os valores de g_{\parallel} e A_{\parallel} são utilizados para diagnóstico pela maior amplitude de variação em relação aos parâmetros perpendiculares e em solução, onde apenas os valores isotrópicos são obtidos. Neste caso, os valores de g_{iso} apresentam maiores variações do que A_{iso} (PARISH, 1990).

Complexos de VO^{2+} em substâncias essencialmente orgânicas normalmente possuem átomos de oxigênio como ligantes equatoriais e caso este complexo seja de esfera externa obtêm-se valores de A_{\parallel} ligeiramente superiores a 20 mT ($182 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Para complexos em esfera interna, este valor diminui para valores próximos a 18 mT ($164 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), e em complexos cujos ligantes sejam átomos de nitrogênio, tais como VO-porfirinas, 17,4 mT ($158 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (LAKATOS et al., 1977).

Em complexos octaédricos ou pirâmides de base quadrada, numa simetria C_{4v} , o comportamento esperado é que o valor de g_{\parallel} seja menor que o valor de g_{\perp} , e, o valor de A_{\parallel} seja maior que o valor de A_{\perp} (De LIMA, 2009).

A capacidade de complexação da amostra sem tratamento (CV) também foi testada com o íon sonda VO^{2+} (Figura 44). Da mesma forma que o tratamento com Cu^{2+} , observou-se que o material *in natura*, não foi capaz de formar compostos de coordenação com o íon VO^{2+} .

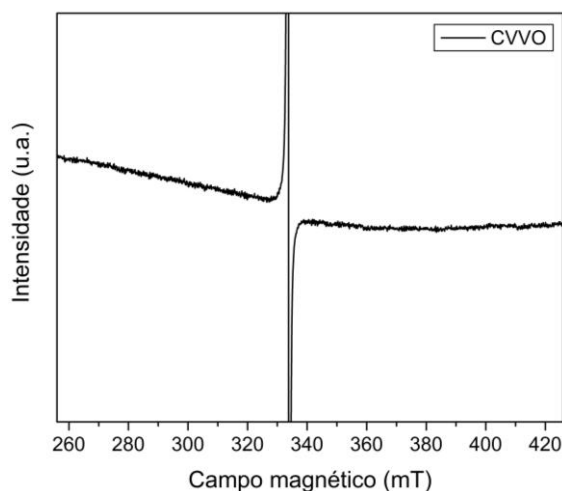


Figura 44. Espectro de EPR da amostra controle (CV) submetida ao processo de complexação com íons VO^{2+} (CVVO) com varredura de campo de 270 mT a 77 K.

Analisando-se os espectros experimentais NVO, MSNVO, SeVO e eleVO mostrados nas Figuras 45, 46, 47 e 48, verificou-se que as posições relativas dos picos das linhas de ressonância coincidem satisfatoriamente com a posição dos picos e com as linhas de ressonância dos espectros simulados (SI VO).

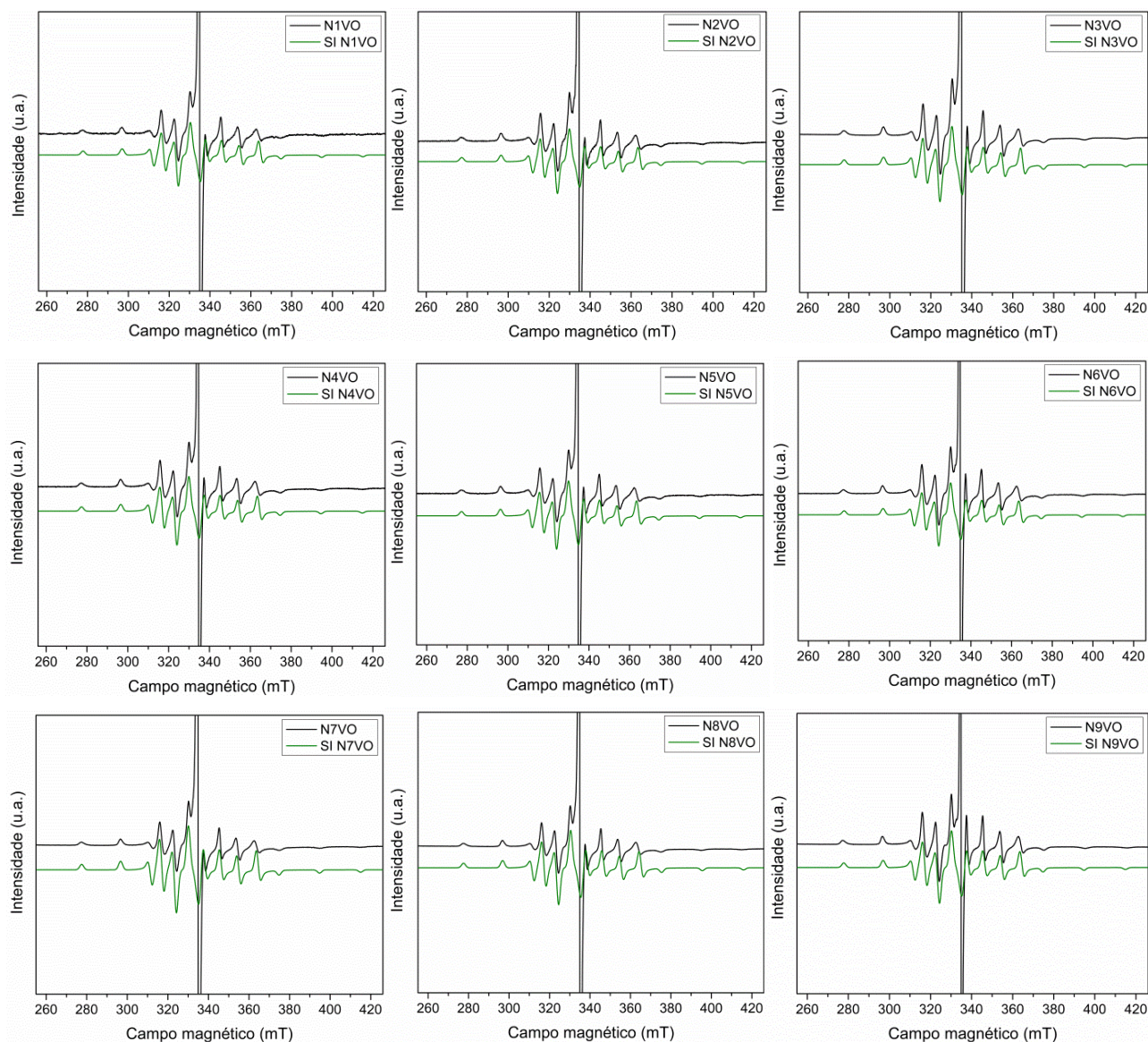


Figura 45. Espectros de EPR experimental NVO (em preto) e simulado SI NVO (em verde) das amostras tratadas com HNO_3 (N) com varredura de campo de 270 mT a 77 K.

Os espectros apresentaram um padrão anisotrópico dado pela sobreposição de dois octupletos de interação hiperfina correspondentes aos componentes paralelos (g_{\parallel} e A_{\parallel}) e perpendiculares (g_{\perp} e A_{\perp}) do íon vanadila (VO^{2+}), em complexo de esfera interna com os carvões tratados (MANGRICH & VUGMAN, 1988; MANGRICH & VUGMAN, 1990; PARISH, 1990; GEHRING et al., 1993; STAINSACK et al, 2003; NOVOTNY et al., 2006; SALETA et al., 2011; ANITHA et al., 2012; ANGELO et al., 2014).

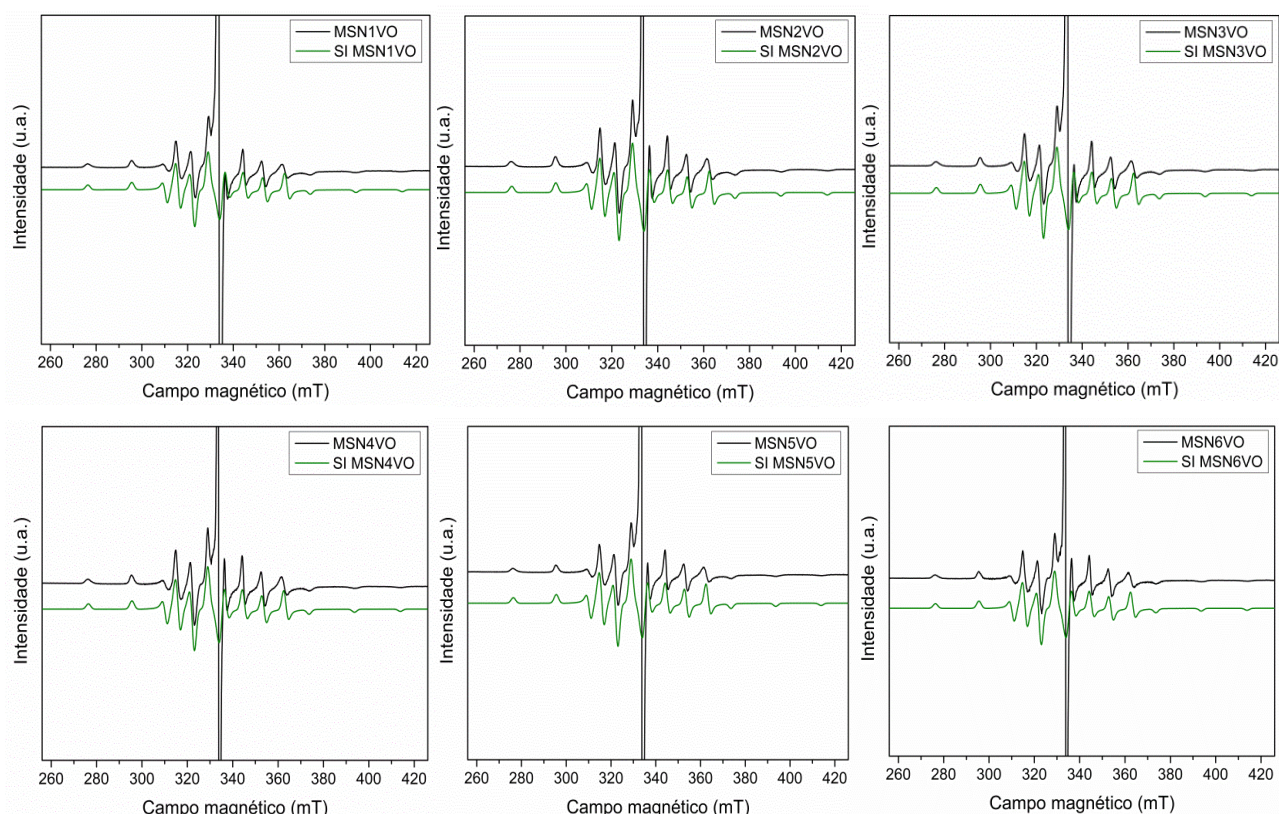


Figura 46. Espectros de EPR experimental MSNVO (em preto) e simulado SI MSNVO (em verde) das amostras tratadas com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (MSN) com varredura de campo de 270 mT a 77 K.

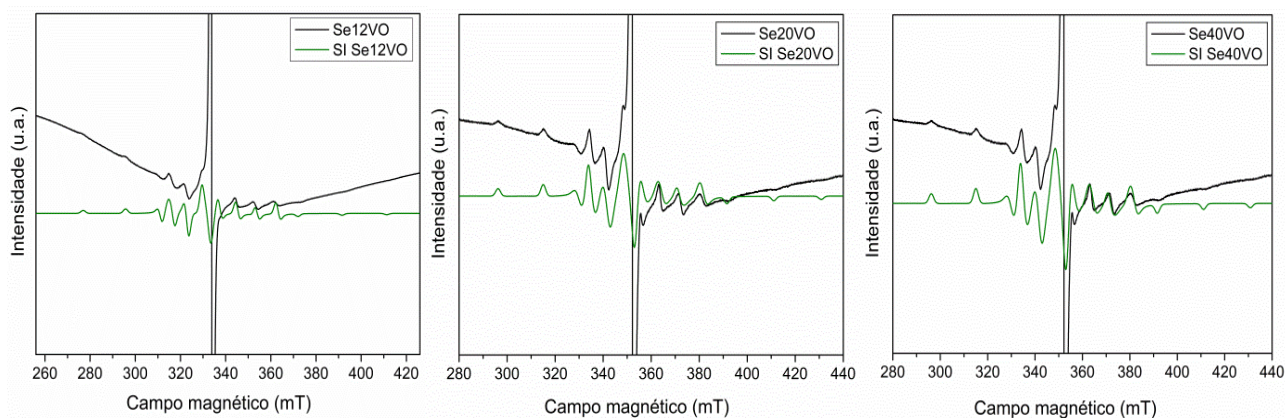


Figura 47. Espectros de EPR experimental SeVO (em preto) e simulado SI SeVO (em verde) das amostras tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se) com varredura de campo de 270 mT a 77 K.

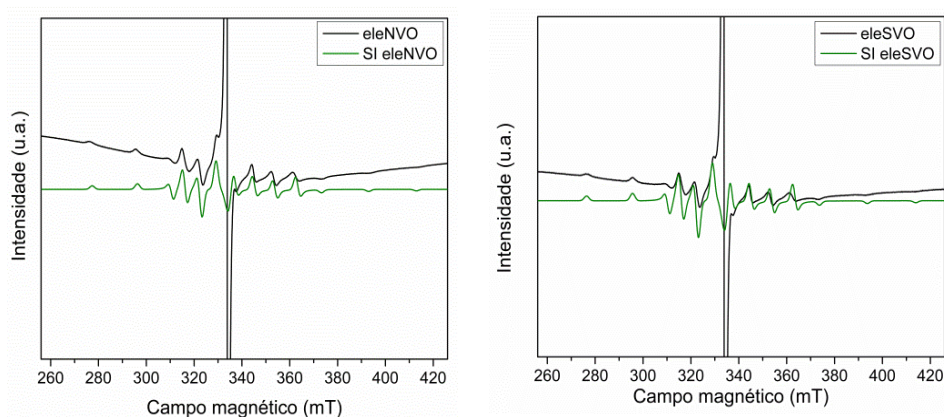


Figura 48. Espectros de EPR experimental eleVO (em preto) e simulado SI eleVO (em verde) das amostras eletro-oxidadas (ele) com varredura de campo de 270 mT a 77 K.

Os valores de g_{\parallel} e A_{\parallel} indicam que o íon VO^{2+} está coordenado a ligantes oxigenados no plano equatorial, em todas as séries de compostos de coordenação estudados (Tabelas 20, 21, 22 e 23) (MANGRICH & VUGMAN, 1988; MANGRICH & VUGMAN, 1990; PARISH, 1990; GEHRING et al., 1993; STAINSACK et al., 2003; NOVOTNY et al., 2006; SALETA et al., 2011; ANITHA et al., 2012; ANGELO et al., 2014).

Tabela 20. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação NVO.

| Complexo | A_{\parallel} (10^{-4} cm^{-1}) | A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1}) | A_{iso} (G) | g_{\parallel} | g_{\perp} | g_{iso} |
|----------|--|--|-------------------------|-----------------|-------------|------------------|
| N1VO | 177 | 69,3 | 105,2 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| N2VO | 178 | 69,5 | 105,5 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| N3VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| N4VO | 178 | 69,5 | 105,5 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| N5VO | 178 | 69,5 | 105,5 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| N6VO | 177 | 69,5 | 105,3 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| N7VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| N8VO | 179 | 70,0 | 106,2 | 1,93 | 1,97 | 1,96 |
| N9VO | 177 | 69,0 | 105,0 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |

A relação dos valores dos parâmetros de EPR, ($A_{\parallel} > A_{\perp}$; $g_{\parallel} < g_{\perp}$) indicam ainda, que os complexos de VO^{2+} estão em geometria octaédrica ou quadrada piramidal, em simetria C_{4v} , com um elétron não emparelhado em orbital d_{xy} (MISHRA & SONI, 2008; ANITHA et al., 2012; ANGELO et al., 2014).

Tabela 21. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação MSNVO.

| Complexo | A (10⁻⁴ cm⁻¹) | A_⊥ (10⁻⁴ cm⁻¹) | A_{iso} (G) | g | g_⊥ | g_{iso} |
|-----------------|---|--|--------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|
| MSN1VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| MSN2VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| MSN3VO | 178 | 69,3 | 105,3 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| MSN4VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| MSN5VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| MSN6VO | 178 | 69,5 | 105,5 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |

Tabela 22. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação SeVO.

| Complexo | A (10⁻⁴ cm⁻¹) | A_⊥ (10⁻⁴ cm⁻¹) | A_{iso} (G) | g | g_⊥ | g_{iso} |
|-----------------|---|--|--------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|
| Se12VO | 174 | 67,0 | 102,7 | 1,94 | 1,98 | 1,95 |
| Se20VO | 174 | 68,0 | 103,3 | 1,94 | 1,98 | 1,95 |
| Se40VO | 175 | 68,0 | 103,7 | 1,94 | 1,98 | 1,95 |

Tabela 23. Valores calculados para os parâmetros ligantes dos complexos eleVO.

| Complexo | A (10⁻⁴ cm⁻¹) | A_⊥ (10⁻⁴ cm⁻¹) | A_{iso} (G) | g | g_⊥ | g_{iso} |
|-----------------|---|--|--------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|
| eleNVO | 175 | 69,0 | 104,3 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| eleSVO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |

As correlações entre os valores de A_{iso} e g_{iso} podem informar o sítio ligante no qual se encontra o VO²⁺ (ver Figura 49 abaixo). A comparação dos valores A_{iso} e g_{iso} dos compostos de coordenação indicam que VO²⁺ se encontra coordenado a 4 átomos de oxigênio no plano equatorial (McPHAIL & GOODMAN, 1987; MANGRICH & VUGMAN, 1988).

A metodologia adotada para a determinação dos parâmetros ligantes dos complexos de vanádio (IV) é explanada no Anexo IV.

Os resultados dos cálculos efetuados para os complexos NVO, MSNVO, SeVO e eleVO são apresentados nas Tabelas 24, 25, 26 e 27, a seguir.

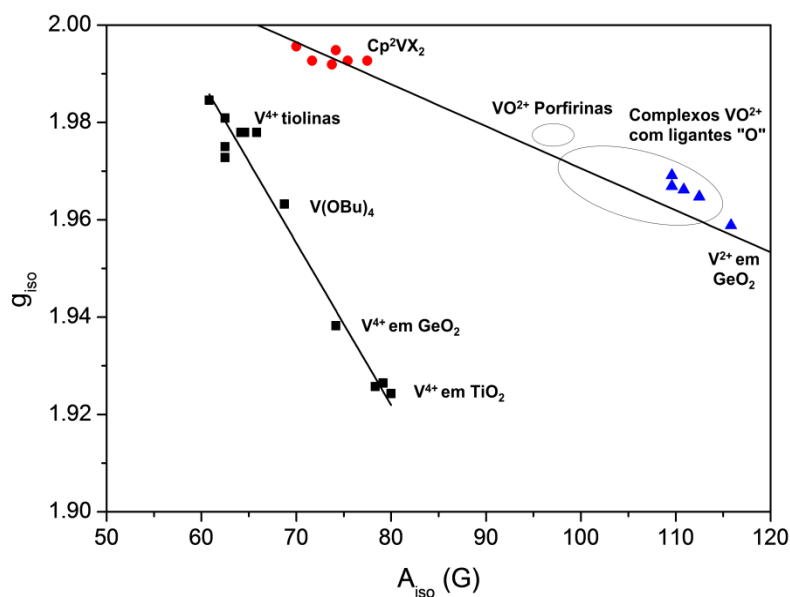


Figura 49. Correlação entre os valores de A_{iso} e g_{iso} e o ambiente ligante do vanádio (IV).

Fonte: Adaptado de McPHAIL & GOODMAN, 1987.

Verificou-se a partir dos cálculos, que a contribuição para a constante hiperfina da interação do spin do elétron com o spin do núcleo do vanádio é dada via orbital s . Isto é demonstrado pelos valores da constante de contato de Fermi, K , de 0,78 (JACOB & LAKSHMAN, 1985).

Tabela 24. Valores calculados para os parâmetros ligantes dos átomos de vanádio nos complexos NVO.

| Complexo | K | $(\beta_1^*)^2$ | $(\beta_2^*)^2$ |
|----------|------|-----------------|-----------------|
| N1VO | 0,78 | 0,66 | 0,91 |
| N2VO | 0,78 | 0,65 | 0,91 |
| N3VO | 0,78 | 0,65 | 0,92 |
| N4VO | 0,78 | 0,65 | 0,91 |
| N5VO | 0,78 | 0,64 | 0,92 |
| N6VO | 0,78 | 0,66 | 0,91 |
| N7VO | 0,78 | 0,65 | 0,92 |
| N8VO | 0,78 | 0,67 | 0,92 |
| N9VO | 0,78 | 0,65 | 0,91 |

Os valores de $(\beta_1^*)^2$ menores que 1, indicam alto grau de covalência nas ligações σ , entre o orbital $d_{x^2-y^2}$ do vanádio e o orbital p_x de cada átomo de oxigênio ligante (MANGRICH & VUGMAN, 1988; MANGRICH & VUGMAN, 1990; STAINSACK et al, 1998; ANGELO et al., 2014).

Tabela 25. Valores calculados para os parâmetros ligantes dos complexos MSNVO.

| Complexo | K | $(\beta_1^*)^2$ | $(\beta_2^*)^2$ |
|----------|------|-----------------|-----------------|
| MSN1VO | 0,78 | 0,65 | 0,92 |
| MSN2VO | 0,78 | 0,65 | 0,92 |
| MSN3VO | 0,78 | 0,65 | 0,92 |
| MSN4VO | 0,78 | 0,65 | 0,92 |
| MSN5VO | 0,78 | 0,65 | 0,92 |
| MSN6VO | 0,78 | 0,65 | 0,91 |

Os valores de $(\beta_2^*)^2$ também menores que 1, sugerem a provável existência de ligações π entre os orbitais p_y dos átomos de oxigênio ligantes do carvão e os orbitais d_{xy} do átomo de vanádio (MANGRICH & VUGMAN, 1988; MANGRICH & VUGMAN, 1990; STAINSACK et al, 1998; ANGELO et al., 2014).

Tabela 26. Valores calculados para os parâmetros ligantes dos complexos SeVO.

| Complexo | K | $(\beta_1^*)^2$ | $(\beta_2^*)^2$ |
|----------|------|-----------------|-----------------|
| Se12VO | 0,75 | 0,62 | 0,91 |
| Se20VO | 0,75 | 0,62 | 0,90 |
| Se40VO | 0,76 | 0,60 | 0,91 |

Tabela 27. Valores calculados para os parâmetros ligantes dos complexos eleVO.

| Complexo | K | $(\beta_1^*)^2$ | $(\beta_2^*)^2$ |
|----------|------|-----------------|-----------------|
| eleNVO | 0,77 | 0,66 | 0,90 |
| eleSVO | 0,78 | 0,65 | 0,92 |

5.3.2.2. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Ultravioleta – Visível (DRUV-Vis)

De acordo com a literatura, os compostos de coordenação com o íon VO^{2+} apresentam em geral, três bandas de absorção características quando se trata de uma

simetria C_{4v} , centradas em torno de 335, 695 e 770 nm. As quais seriam atribuídas às transições: ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$, ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ e ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$, respectivamente (JACOB & LAKSHMAN, 1985; MANGRICH & VUGMAN, 1990; De LIMA, 2009; ANITHA et al., 2012).

As bandas de absorção referentes às transições ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$, ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ e ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$, apresentaram-se deslocadas nos espectros aqui mostrados (Figura 50), centradas em 330, 675 e 775 nm para a série NVO e 328, 695-705 e 775 nm para a série MSNVO, respectivamente.

É possível verificar que as amostras tratadas com as mais baixas concentrações de HNO_3/H_2SO_4 (MSN1 a MSN3), apresentaram bandas menos intensas centradas em torno de 328 nm (${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$), com relação às amostras submetidas aos tratamentos mais extremos (MSN4 a MSN6) (Figura 50 B).

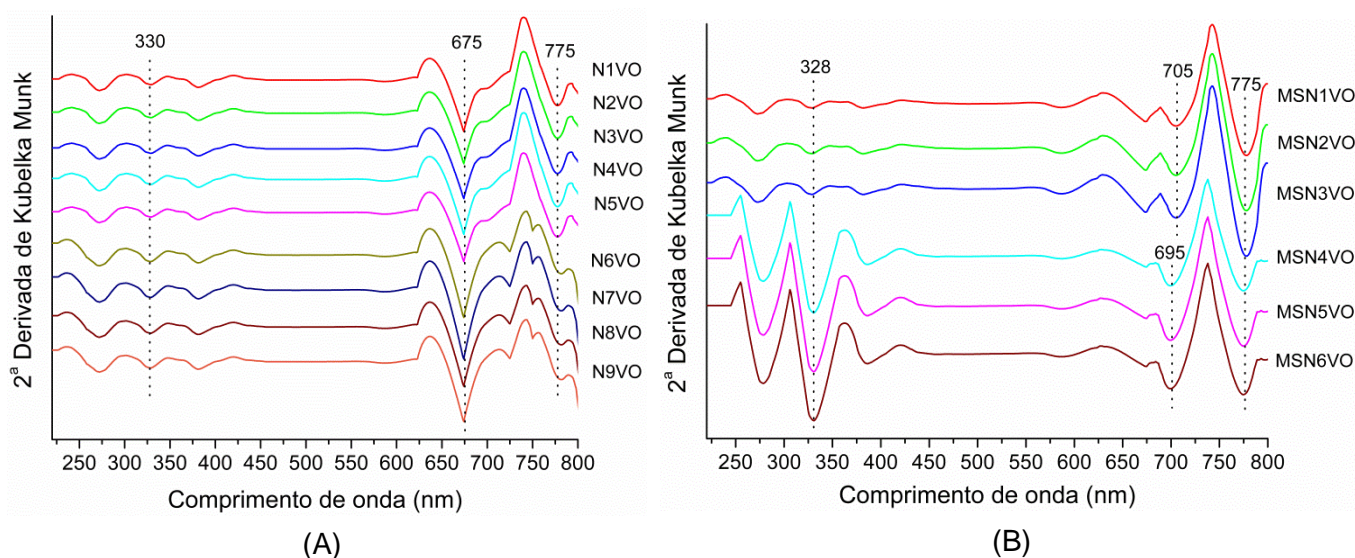


Figura 50. (A) Espectros de DRUV-Vis em segunda derivada da função Kubelka-Munk dos complexos de VO^{2+} das amostras tratadas NVO e (B) MSNVO.

Entretanto, todas as amostras da série MSN e N apresentaram comportamento semelhante em relação à absorção em 770 nm (${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$), levemente deslocadas para 775 nm.

Da mesma forma que os complexos de cobre (II), os espectros de UV-Vis das amostras tratadas com SeO_2/H_2O_2 e eletro-oxidadas, não mostraram as transições características de complexos de VO^{2+} , logo, não serão apresentados. Contudo, confirmou-se a complexação destas amostras por espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR), conforme discutido na sessão 5.3.2.1.

5.4. Avaliação da Complexação das Amostras Nitradas/Reduzidas

5.4.1. Íon sonda Cu^{2+}

5.4.1.1. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR das amostras nitradas/reduzidas (RN) submetidas ao processo de complexação (RNCu) não mostraram as linhas paralelas características de espectros de Cu^{2+} , sugerindo que o processo de redução acarretou a perda da capacidade de complexação de íons Cu^{2+} . Por outro lado, as amostras RMSN exibiram espectros concernentes à formação de compostos de coordenação com os íons Cu^{2+} como pode ser visto na Figura 51.

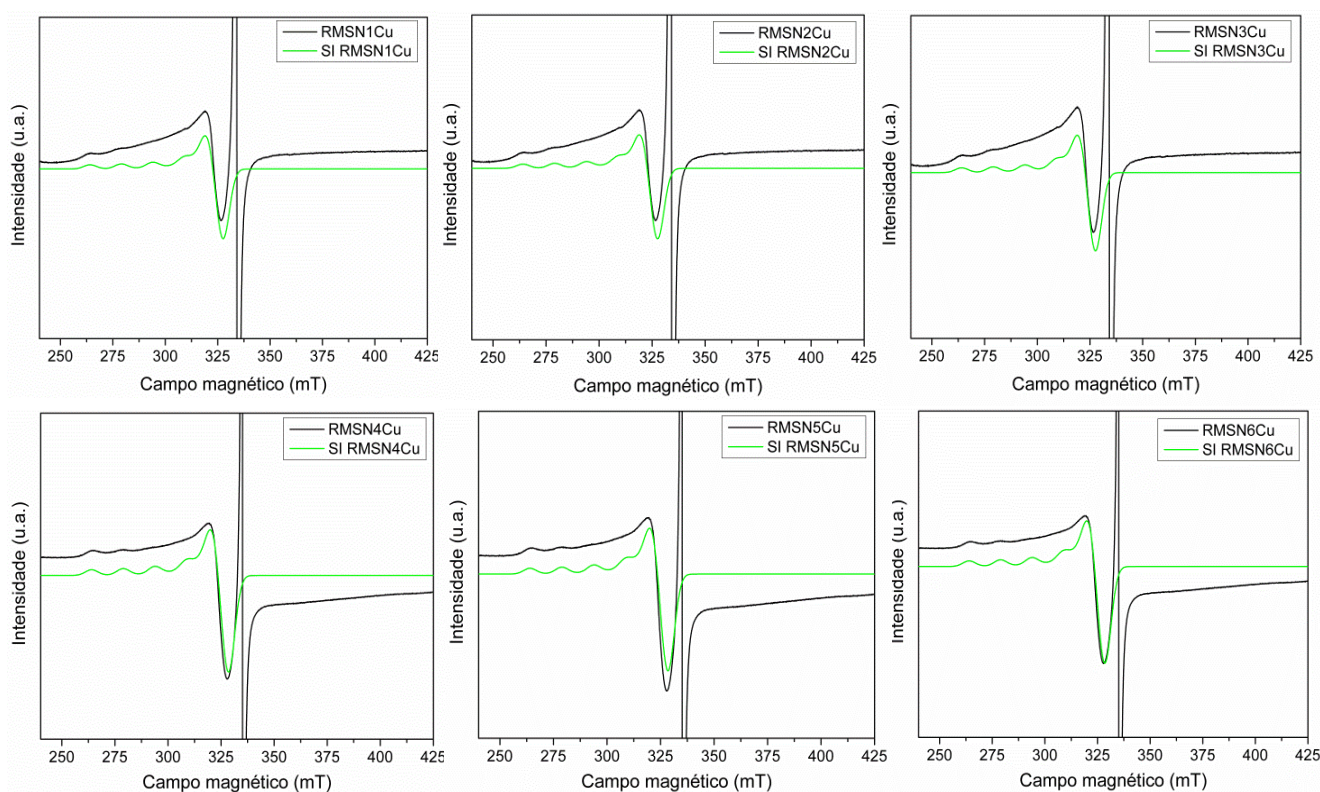


Figura 51. Espectros de EPR experimental RMSNCu (em preto) e simulado SI RMSNCu (em verde) das amostras nitradas/reduzidas (RMSN) com varredura de campo de 200 mT a 77 K.

Na sessão 5.2.2., observou-se que os espectros de EPR das amostras reduzidas a partir do tratamento com HNO_3 (RN), apresentaram um acréscimo da intensidade da linha fina em $g \sim 4,3$, indicando que mesmo para ácidos duros de Pearson como o íon Fe^{3+} , a formação de grupos amino e/ou oxigenados facilitou a complexação com este íon (Da SILVA, 2001).

Assim, pode-se sugerir que os grupos oxigenados ligantes das amostras RN, tornaram-se indisponíveis para complexar o íon Cu^{2+} , dada a competição com os íons Fe^{3+} (PEARSON, 1963; SENESI, 1990; MANGRICH et al., 2000; GUIMARÃES et al., 2006; STAINSACK et al., 2003). Além disso, pode-se sugerir que o processo de redução empregado, pode também ter reduzido grupos oxigenados, responsáveis pela quelação do íon metálico. Visto que, observou-se nos espectros de FTIR das amostras RN (sessão 5.2.1.), um sensível decréscimo da intensidade das bandas de absorção referentes aos estiramentos $\text{C}=\text{O}$ de grupos carboxílicos (COOH), em torno de 1720 cm^{-1} (PEARSON, 1963; SENESI, 1990; MANGRICH et al., 2000; GUIMARÃES et al., 2006; STAINSACK et al., 2003).

A ausência da linha larga em $g \sim 2,1$, tanto nos espectros de EPR das amostras nitradas (MSN), quanto nas reduzidas (RMSN), mostradas na sessão 5.1.8. e 5.2.2., respectivamente, já indicavam que desde o processo de oxidação/nitração, os óxidos e oxi-hidróxidos de Fe^{3+} foram “destruídos” pela ação da mistura sulfonítrica. Dessa forma, os ligantes oxigenados ficariam disponíveis para complexar o Cu^{2+} .

Assim como as amostras nitradas (MSNCu), os espectros não apresentaram resolução da região do g_{\perp} , sugerindo que os complexos formados não dispõem de nitrogênio como átomos doadores de pares eletrônicos (LU & JOHNSON, 1997).

As constantes de acoplamento hiperfino paralelo A_{\parallel} , e os fatores g_{\parallel} , dados na Tabela 28, indicam campo ligante fraco em torno do íon Cu^{2+} , composto por pelo menos dois átomos de oxigênio (LAKATOS et al., 1977; GOODMAN et al., 1984; SENESI et al., 1987; SENESI & CALDERON, 1988; STAINSACK et al., 2003; LU & JOHNSON, 1997; MANGRICH et al., 1998; BOURLINOS et al., 2011; ANGELO et al., 2014).

Tabela 28. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação RMSNCu.

| Complexo | A_{\parallel} (10^{-4} cm^{-1}) | A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1}) | g_{\parallel} | g_{\perp} | $g_{\parallel}/A_{\parallel}$ | g_{iso} |
|----------|---|---|-----------------|-------------|-------------------------------|------------------|
| RMSN1Cu | 163 | 10,5 | 2,33 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| RMSN2Cu | 163 | 10,5 | 2,33 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| RMSN3Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| RMSN4Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| RMSN5Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |
| RMSN6Cu | 163 | 10,8 | 2,34 | 2,07 | 144 | 2,1 |

A relação dos parâmetros Hamiltonianos: $A_{\parallel} \cong 163 > A_{\perp} \cong 10,8$ e $g_{\parallel} \cong 2,34 > g_{\perp} \cong 2,07$, indicam que os complexos RMSNCu também possuem geometria octaédrica, com estrutura distorcida, conforme indicam os valores calculados de $g_{\parallel}/A_{\parallel} = 144$. A

distorção tetragonal para quadrada planar é esperada para estes compostos de coordenação, segundo os valores de $g_x = g_y$, $A_x = A_y$ e $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$. Assim como, um caráter covalente da ligação metal-ligante é indicado pelos valores de g_{iso} menores que 2,3 (ANITHA et al., 2012; ANGELO et al., 2014).

A possível redução de grupos funcionais oxigenados durante o processo pode estar associada ao enfraquecimento da ligação do Cu^{2+} com o material RMSN, causando a ausência das transições características de complexos de Cu^{2+} detectados pela espectroscopia de UV-Vis, de modo que, os espectros de UV-Vis não serão exibidos nesta sessão.

5.4.2. Íon sonda VO^{2+}

5.4.2.1. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Verificou-se que para a série de complexos RNVO, apenas as amostras resultantes dos tratamentos mais extremos (RN7, RN8 e RN9) foram capazes de complexar o íon VO^{2+} (Figura 52).

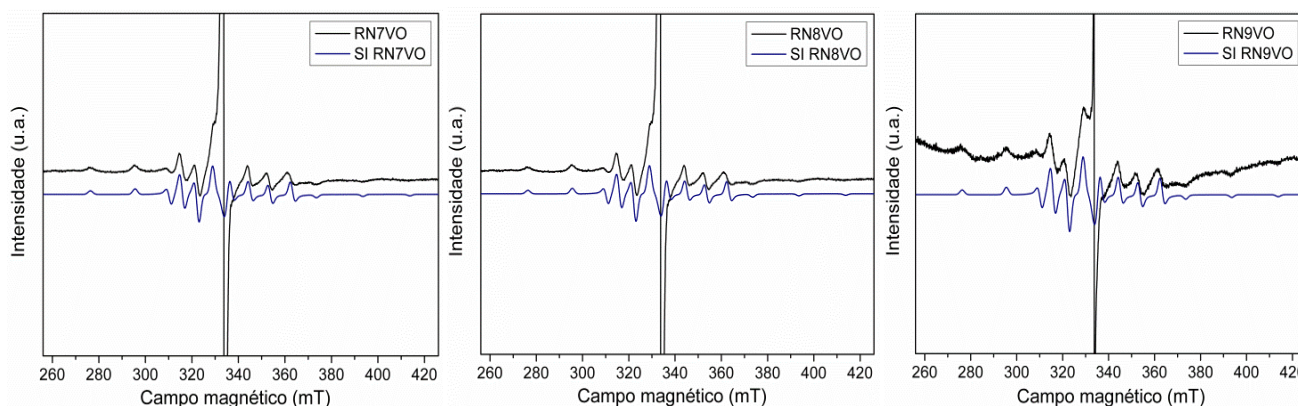


Figura 52. Espectros de EPR experimental RNVO (em preto) e simulado SI RNVO (em azul) das amostras nitradas/reduzidas (RN) com varredura de campo de 270 mT a 77 K.

Como discutido anteriormente, este comportamento pode estar associado a “competição” entre os ácidos duros de Pearson, VO^{2+} e Fe^{3+} . Esta semelhança acarretaria no deslocamento dos íons Fe^{3+} , proporcionando a complexação destes com os sítios de ligação oxigenados. Consequentemente, as amostras que possivelmente teriam um menor número de grupos oxigenados (menos concentradas), não conseguiram também complexar os íons VO^{2+} . Ou ainda, pode-se sugerir que o processo de redução aplicado, pode ter reduzido além de grupos $-NO_2$, grupos carbonílicos e fenólicos, dado o decréscimo da intensidade das bandas de absorção em aproximadamente 1720 cm^{-1} ,

referente aos estiramentos C=O de grupos carboxílicos, para as amostras RN (sessão 5.2.1.) (PEARSON, 1963; SENESI, 1990; MANGRICH et al., 2000; GUIMARÃES et al., 2006; STAINSACK et al., 2003).

Entretanto, para a série RMSNVO, todas as amostras foram capazes de formar quelatos. Possivelmente, este fato esteja associado à ausência de “competição” entre os íons Fe^{3+} e VO^{2+} (dissolução dos compostos de Fe^{3+} pelo ácido sulfúrico), como discutido na sessão anterior.

Os espectros experimentais e simulados para as amostras RMSNVO são mostrados na Figura 53.

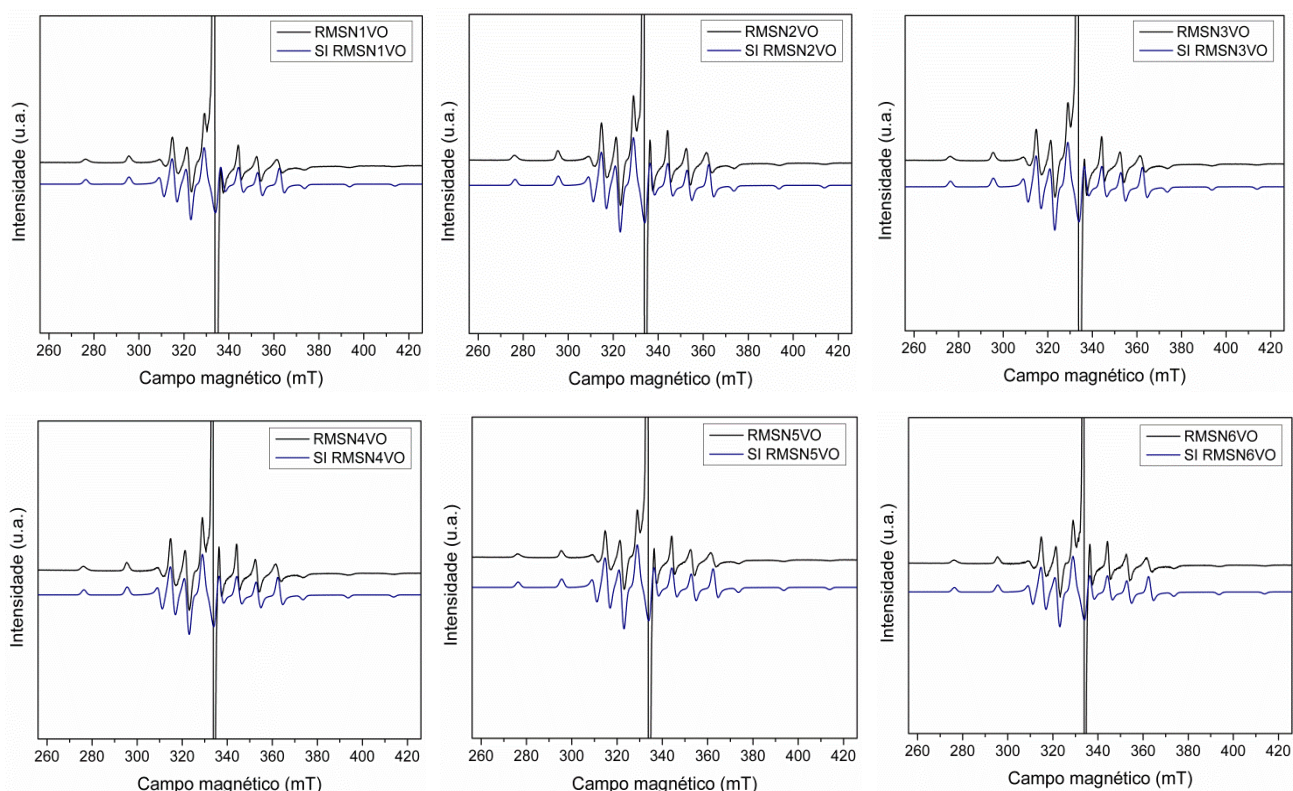


Figura 53. Espectros de EPR experimental RMSNVO (em preto) e simulado SI RMSNVO (em azul) das amostras nitradas/reduzidas (RMSN) com varredura de campo de 270 mT a 77 K.

Os resultados das simulações realizadas mostraram que estes compostos também foram coordenados por ligantes oxigenados no plano equatorial, segundo os parâmetros de EPR (Tabelas 29 e 30): $g_{\parallel} \cong 1,93$, $g_{\perp} \cong 1,98$ e $A_{\parallel} \cong 177 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{\perp} \cong 69 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (MANGRICH & VUGMAN, 1988; MANGRICH & VUGMAN, 1990; PARISH, 1990; STAINSACK et al, 2003; SALETA et al., 2011; ANITHA et al., 2012; ANGELO et al., 2014).

Tabela 29. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação RNVO.

| Complexo | $A_{ }$ (10^{-4} cm^{-1}) | A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1}) | A_{iso} (G) | $g_{ }$ | g_{\perp} | g_{iso} |
|----------|---|--|------------------|----------|-------------|-----------|
| RN7VO | 177 | 69,2 | 105,2 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| RN8VO | 177 | 69,4 | 102,2 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| RN9VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |

Os valores ($A_{||} > A_{\perp}$; $g_{||} < g_{\perp}$) sugerem a formação de complexos com geometria octaédrica distorcida, ou piramidal de base quadrada, em simetria C_{4v} , com um elétron desemparelhado em orbital d_{xy} (MISHRA & SONI, 2008; De LIMA, 2009; ANITHA, et al., 2012; ANGELO et al., 2014).

Os valores de A_{iso} e g_{iso} sugerem a formação de complexos tetra-coordenados, conforme sugere a inserção desses valores na Figura 52 (McPHAIL & GOODMAN, 1987; MANGRICH & VUGMAN, 1988; GEHRING et al., 1993; NOVOTNY et al., 2006).

Tabela 30. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação RMSNVO.

| Complexo | $A_{ }$ (10^{-4} cm^{-1}) | A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1}) | A_{iso} (G) | $g_{ }$ | g_{\perp} | g_{iso} |
|----------|---|--|------------------|----------|-------------|-----------|
| RMSN1VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| RMSN2VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| RMSN3VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| RMSN4VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| RMSN5VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| RMSN6VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |

Nas Tabelas 31 e 32, são exibidos os parâmetros ligantes dos complexos RNVO e RMSNVO.

Todas as amostras mostraram a partir dos valores de K, alguma contribuição para a constante hiperfina pelo elétron s desemparelhado (JACOB & LAKSHMAN, 1985).

Tabela 31. Valores calculados para os parâmetros ligantes dos complexos RNVO.

| Complexo | K | $(\beta_1^*)^2$ | $(\beta_2^*)^2$ |
|----------|------|-----------------|-----------------|
| RN7VO | 0,78 | 0,65 | 0,92 |
| RN8VO | 0,78 | 0,67 | 0,92 |
| RN9VO | 0,78 | 0,65 | 0,91 |

Tabela 32. Parâmetros de EPR para os compostos de coordenação RMSNVO.

| Complexo | A_{\parallel} (10^{-4} cm^{-1}) | A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1}) | A_{iso} (G) | g_{\parallel} | g_{\perp} | g_{iso} |
|----------|--|--|-------------------------|-----------------|-------------|------------------|
| RMSN1VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| RMSN2VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| RMSN3VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| RMSN4VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| RMSN5VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |
| RMSN6VO | 178 | 69,4 | 105,4 | 1,93 | 1,98 | 1,96 |

O alto grau de covalência nas ligações σ para estes compostos de coordenação, foi confirmado pelos valores de $(\beta_1^*)^2$, menores que 1. Assim como, a existência de ligações π , em menor grau, entre os orbitais p_y dos átomos de oxigênio ligantes com o orbital d do átomo de vanádio, foi indicado pelos valores menores que 1 do parâmetro $(\beta_2^*)^2$ (MANGRICH & VUGMAN, 1988; MANGRICH & VUGMAN, 1990; STAINSACK et al, 1998; ANGELO et al., 2014).

5.4.2.2. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Ultravioleta – Visível (DRUV-Vis)

Os espectros de absorção dos complexos RNVO e RMSNVO são exibidos na Figura 54.

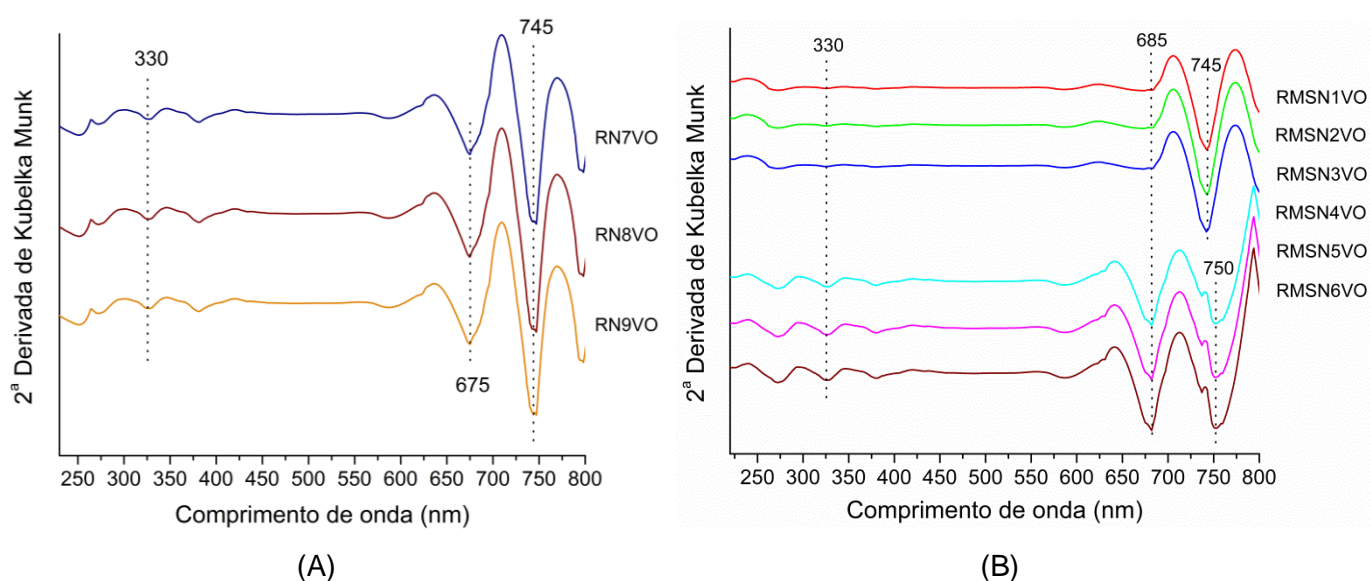


Figura 54. (A) Espectros de DRUV-Vis em segunda derivada da função Kubelka-Munk dos complexos de VO^{2+} das amostras tratadas RNVO e (B) RMSNVO.

Verificou-se nos espectros, a presença das três bandas de absorção atribuídas às transições: ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ (335 nm) ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ (695 nm) e ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ (770 nm), características de simetria C_{4v} para complexos de vanadila (JACOB & LAKSHMAN, 1985; MANGRICH & VUGMAN, 1990; De LIMA, 2009; ANITHA et al., 2012).

As bandas encontram-se comumente deslocadas, como pode ser observado pelas inflexões centradas em 675 e 685 para os compostos RNVO e RMSNVO, respectivamente, atribuídas a transição ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ (695 nm). Da mesma forma, a transição ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ (770 nm), foi observada na faixa entre 745-750 nm. Este deslocamento pode estar associado aos encobrimentos devido à presença de água em torno de 760 nm (MADEIRA NETO, 2001).

6. CONCLUSÃO

Os resultados das análises espectroscópicas mostraram que os tratamentos oxidantes utilizados foram relativamente eficientes quanto à funcionalização dos finos de carvão vegetal resíduos de carvoaria. Uma vez que, o modelo de biocarvão citado na literatura pôde ser reproduzido de maneira satisfatória, dada a presença de grupos funcionais oxigenados, tais como, hidroxilas e carboxilas ligadas a grupos recalcitrantes (aromáticos), características tais, torna o material ativo e funcional. Isso contribui para a capacidade de troca catiônica do solo (CTC) e possibilita sua interação com micro-organismos e íons nutrientes do solo.

Os resultados indicaram que as amostras resultantes dos tratamentos com ácido nítrico (N) e mistura sulfonítrica (MSN), apresentaram maior potencial de atividade química. Possivelmente, as melhores capacidades adsorptivas observadas, sobretudo para as amostras N9 e MSN6, estejam relacionadas à maior densidade de grupos funcionais na matriz carbonácea. Além disso, a inserção de nitrogênio nos materiais corroborou para a obtenção de um produto adequado para a aplicação no solo.

A combinação das análises espectroscópicas e térmica indicou a formação de materiais com estrutura aromática funcionalizada, reativa e termoestável, capazes de adsorver os metais testados (Cu^{2+} e VO^{2+}). Os cálculos efetuados para verificação dos parâmetros ligantes dos compostos de coordenação indicaram que átomos de oxigênio atuam como doadores de pares eletrônicos, os quais, possivelmente, são oriundos dos grupos oxigenados incluídos na estrutura dos carvões a partir dos tratamentos oxidantes.

O processo de formação de grupos amino ($-\text{NH}_2$) a partir da redução de grupos nitro ($-\text{NO}_2$) aplicado as rotas (N) e (MSN), mostrou-se efetivo. Porém, a possível formação de quelatos dos grupos carboxílicos inclusos na superfície do carvão no processo de oxidação, com os íons Fe^{3+} formados durante a reação redox, ou ainda, a redução destes mesmos grupos oxigenados, comprometeu a complexação dos íons Cu^{2+} e VO^{2+} para a maioria das amostras da rota (RN).

Desta forma, mostrou-se que os processos de funcionalização de finos de carvões vegetal resíduos de carvoarias produtoras de material siderúrgico, podem complementar processos de aproveitamento de rejeitos de resíduos para o possível uso do material como condicionador de solo, que possa vir a contribuir para a melhoria das características físico-químicas do solo, auxiliando na sustentabilidade agrícola e redução da adubação química.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Condução de estudos em campo, a fim de serem avaliadas as alterações que ocorrem na estrutura do biocarvão após aplicação ao solo, bem como, os benefícios ou malefícios causados ao solo decorrente desta aplicação;
- ✓ Testar o potencial dos materiais obtidos como uma alternativa na remediação da contaminação ambiental, tendo em vista a alta capacidade de adsorção apresentada pelas amostras resultantes dos tratamentos (N) e (MSN);
- ✓ Estudar a agregação e as relações do material com o estoque de carbono dos solos sob diferentes sistemas de preparo do solo.

REFERÊNCIAS

- ADRIÁN, M.T.; SILVA, B.F.M.; FIGUEIREDO, J.L.; FARIA, J.F. Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO₃-hydrothermal oxidation. **Carbon**, v. 47, p. 1670-1679, 2009.
- ABNT - **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 10004: Classificação de Resíduos. Rio de Janeiro: p. 71, 2004.
- ALFARRA, A.; FRACKOWIACK, E.; BÉGUIN, F. The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 228, p. 84-92, 2004.
- ALLARD, T.; MENGUY, N.; SALOMON, J.; CALLIGARO, T.; WEBER, T.; CALAS, G.; BENEDETTI, M.F. Revealing Forms of Iron in River-Borne Material from Major Tropical Rivers of the Amazon Basin (Brazil). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, p. 3079-3094, 2004.
- AMARAL, W.A.N. Mudanças climáticas, mercado de carbono e potencialidades do Brasil para desenvolvimento de projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. **Preços Agrícolas**, v.14, p. 7-9, 1999.
- AMBIENTE BRASIL. Ambiente Gestão Ambiental. **Sequestro de Carbono**. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acesso em 6 junho 2014.
- ANGELO, L.C.; MANGRICH, A.S.; MANTOVANI, K.M.; DOS SANTOS, S.S. Loading of VO²⁺ and Cu²⁺ to partially oxidized charcoal fines rejected from Brazilian metallurgical industry. **J. Soils Sediments**, v. 53, p.353-359, 2014.
- ANITHA, C.; SHEELA, C.D.; THARMARAJ, P.; SUMATHI, S. Spectroscopic studies and biological evaluation of some transition metal complexes of azo Schiff-base ligand derived from (1-phenyl-2,3-dimethyl-4-aminopyrazol-5-one) and 5-((4-chlorophenyl)diazonyl)-2-hydroxybenzaldehyde. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 96, p. 493-500, 2012.
- ARENILLAS, A.; RUBIERA, F.; PIS, J.J. Simultaneous thermogravimetric–mass spectrometric study on the pyrolysis behaviour of different rank coals. **J. of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 50, p. 31-46, 1999.
- ARENILLAS, A.; RUBIERA, F.; ARIAS, B.; PIS, J.J.; FAUNDEZ, J.M.; GORDON, A.L.; GARCIA, X.A.A TGA/DTA study on the effect of coal blending on ignition behaviour. **J. of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 603-614, 2004.
- ASSIS, P.S. **Avaliação de Carvões e Minérios de Ferro Para os Novos Processos de Produção de Ferro Primário**. In: NOVOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE FERRO PRIMÁRIO, Ouro Preto. p.115-149, 2006.
- BARANCIKOVÁ, G.; SENESI, N.; BRUNETTI, G. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types. **Geoderma**, v. 78, p. 251-266, 1997.
- BELOLLI, M.; QUADROS, J.; GUIDI, A. **História do carvão de Santa Catarina**. Santa Catarina: Imprensa Oficial do Estado de Santa Catarina, 2002.

BEESLEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, L.J. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2282-2287, 2010.

BENITES, V.M.; MENDONÇA, S.E.; SCHAEFER, C.E.; NOVOTNY, E.H.; REIS, E.L.; KER, J.C. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma**, v. 127, p. 104-113, 2005.

BENITES, V.M. **Caracterização de solos e de substâncias húmicas em áreas de vegetação rupestre de altitude**. 2002. 86 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, MG, 2002.

BEESLEY, L.; MARMIROLI, M.; PAGANO, L.; PIGONI, V.; FELLET, G.; FRESNO, T.; VAMERALI, T.; BANDIERA, M.; MARMIROLI, N. Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.). **Science of the Total Environment**, v. 454-455, p. 598-603, 2013.

BIRD, M.I.; MOYO, C.; VEENENDAAL, E.M.; LLOYD, J.; FROST, P. Stability of elemental carbon in a savanna soil. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 13, p. 923-932, 1999.

BLACKWOOD, J.D.; MCTAGGART, F.K. Reactions of carbon with atomic gases. **Australian J. of Chemistry**, v. 12, p. 533-542, 1959.

BOUCHER, L.J.; TYNAN, E.C.; YEN, T.F. Spectral Properties of Oxovanadium (IV) Complexes. IV. Correlation of ESR Spectra with Ligand Type. **Electron Spin Resonance of Metal Complexes**, Plenum Press: New York, p. 111-130, 1969.

BOURLINOS, A.B.; KARAKASSIDES, M.A.; STATHI, P.; DELIGIANNAKIS, Y.; ZBORIL, R.; DALLAS, P.; STERIOTIS, T. A.; STUBOS, A.K.; TRAPALIS, C. Pyrolytic formation of a carbonaceous solid for heavy metal adsorption. **J. Mater Science**, v. 46, p. 975-982, 2011.

BRENNAN, J.K.; BANDOSZ, T.J.; THOMSON, K.T.; GUBBINS, K. E. Water in porous carbons. **Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 187-188, p. 539-568, 2001.

BREWER, C.E. **Biochar characterization and engineering**. 2012. 197 p. Dissertação (Doctor of Philosophy) - Iowa State University, Ames, Iowa, 2012.

BRITO, J.O.; BARRICHELO, L.E.G. **Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: II. Densidade da madeira x densidade do carvão**. v. 20, Piracicaba. IPEF – Instituto de Estudos e Pesquisas Florestais, p. 121-126, 1980.

CANÇADO, L.G.; JORIO, A.; PIMENTA, M.A. Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. **Physical Review B**, v. 76, p. 1-7, 2007.

CARDOSO, S.H.; CARNEIRO, J.W. de M., Nitração aromática: substituição eletrofílica ou reação com transferência de elétrons? **Química Nova**, v. 24, p. 381-389, 2001.

CARNEIRO, R.T.S., GIUDICE, F.D.P., CASTRO, J.B. **Metodologia de Seleção de Carvões para Injeção em Altos-fornos**. In: II CONGRESSO INTERNACIONAL DE

TECNOLOGIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS, 1997, São Paulo. Anais... Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p.15, 1997.

CARRIER, M.; HUGO, T.; GORGENS, J.; KNOETZE, H. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. **J. of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, p. 18-26, 2011.

CARRIER, M.; HARDIE, A.G.; URAS, U.; GORGENS, J.; KNOETZE, J.H. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **J. of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 24-32, 2012.

CARVALHO, C.H.B. **Oportunidades de Negócios no Setor Elétrico com Uso do Carvão Mineral Nacional**. In: SEMINÁRIO DE BALANÇO ENERGÉTICO GLOBAL E UTILIDADES, v. 26, 2005, São Paulo. Anais...Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p. 25-37, 2005.

CAYUELA, M.L.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; ROIG, A.; HANLEY, K.; ENDERS, A.; LEHMANN, J. Biochar and denitrification in soils: when, how much and why does biochar reduce N₂O emissions? **Scientific Reports**, v. 3, p. 1-7, 2013.

CERCHIARO, G. **Reatividade e implicações em processos biológicos de complexos imínicos de cobre (II)**. 2005. 210 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2005.

CHEN, T.J.; SOUZA SANTOS, P.; FERREIRA, H.C.; CALIL, S.F.; CAMPOS, L.M.V.; ZANDONAIDE, A. R.; CAMPOS, L.V. Determinação da CTC e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo método de azul de metileno e sua correlação com ensaios tecnológicos. **Cerâmica**, v. 20, p.305-311, 1974.

CHEN, X.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. Physical and chemical properties study of activated carbon made from sewage sludge. **Waste Management**, v. 22, p. 755-760, 2002.

CHEN, B.; YUAN, M. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. **J. Soils Sediments**, v. 11, p. 62-71, 2011.

CHENG, C.H.; LEHMANN, J.; ENGELHARD, M.H. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, p. 1598-1610, 2008.

CHIANG, Y-C.; LIN, W-H.; CHANG Y-C. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 2401-2410, 2011.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R.J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. **Carbon**, v. 43, 3132-3143, 2005.

COHEN-OFRI, I; WEINER, L.; BOARETTO, E.; MINTZ, G.; WEINER, S. Modern and fossil charcoal: aspects of structure and diagenesis. **J. of Archaeological Science**, v. 33, p. 428-439, 2006.

COSTA, A. **Volta Redonda – Ontem e hoje: visão histórica e estática**. 1ª ed. Volta Redonda: Lux Ltda, 1978.

COSTA, M.L.; KERN, D.C. Geochemical signatures of tropical soils with archaeological black earth in the Amazon, Brazil. **J. of Geochemical Exploration**, v. 66, p. 369-385, 1999.

COSTA, M.M. **Princípios de ecologia industrial aplicados à sustentabilidade ambiental e aos sistemas de produção de aço**. 2002. 257 p. Tese. (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2002.

CUNHA, T.J.F. **Ácidos Húmicos de Solos Escuros da Amazônia (Terra Preta de Índio)**. 2005. 133 p. Tese. (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V.M.; CANELLAS, L.P.; NOVOTNY, E.H.; MOUTTA, R.O.; TROMPOWSKY, P.M.; SANTOS, G.A.; FERREIRA, O.C. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da Amazônia (Terra Preta). **Acta Amazonica**, v. 37, p. 91-98, 2007.

Da SILVA, L., **Estruturas químicas dos ácidos húmicos de sedimento de mangue e o nível de poluição ambiental**. 2001. 99 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, PR, 2001.

De LIMA, S.M. **Novos catalisadores a base de oxovanádio (IV) e Cucurbit[6]urila**. 2009. 91 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, 2009.

DIAS, O.B.; SILVA, A.C.; HIGASHIKAWA, S.F.; ROIG, A.; SÁNCHEZ-MONEDERO, A.M. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: Effect on organic matter degradation and humification. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1239-1246, 2010.

DHOOGHE, P.M., STILWELL, D.E., PARK, S. Electrochemical Studies of Coal Slurry Oxidation Mechanisms. **J. Electrochem. Society**, v. 129, p. 1719-1724, 1982.

DICK D.P.; MANGRICH, A.S.; MENEZES, S.M.C. PEREIRA, B.F. Chemical and Spectroscopical Characterization of Humic Acids from two South Brazilian Coals of Different Ranks. **J. of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, p. 177-182, 2002.
DOMY, C.A. **Biogeochemistry of trace metals**. Orlando: Lewis Publishers, 1992.

EL-SAYED, Y.; BANDOSZ, T.J. Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites. **J. of Colloid and Interface Science**, v. 273 p. 64-72, 2004.

EMMERICH, F.G.; SOUZA, J.C.; TORRIANI, I.L.; LUENGO, C.A. Applications of a granular model and percolation theory to the electrical resistivity of heat treated endocarp of babassu nut. **Carbon**, v. 25, p. 417-424, 1987.

FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, p. 14 095-14 107, 2000.

FISHER, T.; HAJALIGOL, M.; WAYMACK, B.; KELLOGG, D. Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials. **J. of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 62, p. 331-349, 2002.

FONSECA, M.; FIGUEIRA, R.M.; VALERO, M.S. **Reciclagem de Resíduos de uma Usina Siderúrgica Integrada a Base de Redução Direta Através da Mini sinterização**

SKP: O Caso da Hylsa/México. In: I Seminário de Reciclagem e Resíduos. Vitória, Maio, 1997.

FRANCIOSO, O.; SANCHEZ-CORTES, S.; BONORA, S.; ROLDÁN, M.L.; CERTINI, G. Structural characterization of charcoal size-fractions from a burnt *Pinus pinea* forest by FT-IR, Raman and surface-enhanced Raman spectroscopies. **J. of Molecular Structure**, v. 994, p. 155-162, 2011.

FREDDO, A.; CAI, C.; REID, B.J. Environmental contextualisation of potential toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar. **Environmental Pollution**, v. 171, p. 18-24, 2012.

FUKAMACHI, C.R.B. **Fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio por nitração de turfa e xisto e por intercalação de uréia em argilominerais do grupo do caulim.** 2007, 133 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.

GASKIN, J.W.; SPEIR, R.A.; HARRIS, K.; DAS, K.C.; LEE, R.D.; MORRIS, L.A.; FISHER, D.S. Effect of peanut hull and pine chip biochar on soil nutrients, corn nutrient status, and yield. **Agronomy Journal**, v. 102, p. 623-633, 2010.

GEHRING, A.U.; FRY, I.V.; LUSTER, J.; SPOSITO, G. The chemical form of vanadium (IV) in kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 41, p. 662-167, 1993.

GERKE, J. Phosphate, aluminium and iron in the soil solution of three different soils in relation to varying concentrations of citric acid. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, v. 155, p. 339-343, 1992.

GEYER, R.M.T.; MASUERO, A.B.; MOLIN, D.C.C.; VILELA, A.C.F. **Escórias Siderúrgicas: Caracterização e Aplicações para a Indústria da Construção Civil.** In: 25º SEMINÁRIO DE REDUÇÃO E MATÉRIAS-PRIMAS SIDERÚRGICAS, v. 25, Volta Redonda, p. 363-381, 1994.

GLASER, B.; BALASHOV, E.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 669-678, 2000.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - A review. **Biology and Fertility of Soils**, v. 35, p. 219-230, 2002.

GLASER, B. Prehistorically modified soils of central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 362, p. 187-196, 2007.

GOMES, P.A.; OLIVEIRA, J. B. **Teoria da carbonização da madeira.** In: USO DA MADEIRA PARA FINS ENERGÉTICOS, 1982, Belo Horizonte. Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC, p. 10-27, 1982.

GOMES, F.M. **História da siderurgia no Brasil.** Ed. Itatiaia: São Paulo: Ed. Da Universidade de São Paulo, 1983.

GOODMAN, B.A.; GREEN, H.L.; McPHAIL, D.B. An electron paramagnetic resonance (EPR) study of the adsorption of copper complexes on montmorillonite and imogolite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 2143-2150, 1984.

GREEN, B.J.; MANAHAN, E.S. Polarographic Characterization of Nitrohumic Acids Prepared by Nitric Acid Oxidation of Coal. **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 1126-1129, 1979.

GREEN, P.D.; JOHNSON, C.A.; THOMAS, K.M. Applications of laser Raman microprobe spectroscopy to the characterization of coals and cokes. **Fuel**, v. 62, p. 1013-1023, 1983.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London: Academic Press, 1982.

GRYGLEWICZ, G.; MACHNIKOWSKI, J.; LORENC-GRABOWSKA, E.; LOTA, G.; FRACKOWIAK, E. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance. **Electrochimica Acta**, v.50, p. 1197-1206, 2005.

GROSSMAN, J.M.; SHEAFFER, C.; WYSE, D.; BUCCIARELLI, B.; VANCE, C.; GRAHAM, P.H. An assessment of nodulation and nitrogen fixation in inoculated *Inga oerstediana*, a nitrogen-fixing tree shading organically grown coffee in Chiapas, Mexico. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 38, p. 769-784, 2006

GUEDES, A.; VALENTIM, B.; PRIETO, A.C.; NORONHA, F. Raman spectroscopy of coal macerals and fluidized bed char morphotypes. **Fuel**, v. 97, p. 443-449, 2012.

GUIMARÃES, E. **Caracterização de solos basálticos através de análises química e espectroscópica em laboratório e por satélite**. 2006. 127 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, PR, 2006.

GUPTA, S.S.; BHATTACHARYA, K.G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: A review. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 6698-6723, 2012.

HAMER, U.; MARSCHNER, B.; BRODOWSKI, S.; AMELUNG, W. Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation. **Organic Geochemistry**, v. 35, p. 823-830, 2004.

HAMMES, K.; SMERNIK, R.J.; SKJEMSTAD, J.O.; SCHMIDT, M.W.I. Characterisation and evaluation of reference materials for black carbon analysis using elemental composition, colour, BET surface area and ¹³C NMR spectroscopy. **Applied Geochemistry**, v. 23, p. 2113-2122, 2008.

HAUMAIER, I.; ZECH, W. Black carbon--possible source of highly aromatic components of soil humic acids. **Organic Geochemistry**, v. 23, p. 191-196, 1995.

HOMMA, A.K.O.; ALVES, R.N.B.; MENEZES, A.J.; MATOS, G.B. Guseiras na Amazônia: perigo para a floresta. **Ciência Hoje**, v. 39, p. 56-59, 2006.

HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity**. New York: Harper International Edition, 1972.

HUUHTANEN, M.; KOLLI, T.; MAUNULA, T.; KEISKI, R.L. In situ FTIR study on NO reduction by C₃H₆ over Pd-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 75, p. 379-384, 2002.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Disponível em: <www.acobrasil.org.br>. Acesso em 18/06/2014.

INYANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; CAO, X. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 50-56, 2012.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A.; ANTONAKOU, E.V.; PAPAZISI, K.M.; LAPPAS, A.A.; ATHANASSIOU, C. Investigating the potential for energy, fuel, materials, and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 750-762, 2009.

JAASMA, D.R. Relative elemental release rates during bath combustion of wood. **Combustion Science And Technology**, v. 49, p. 213-250, 1986.

JACOB, A.S.; LAKSHMAN, S.V.J. Electronic spectra of VO^{2+} in some tutton salts. **Materials Letters**, v. 4, 1985.

JANG, X.B.; JING, G.G.; PENG, P.A.; WANG, L.; ZHAO, J.L.; ZHANG, L.J.; YUAN, P.; HE, H.P. Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in agricultural soil. **J. of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 7915-7921, 2010.

JARAMILLO, J.; SERRANO, V.G.; ALVAREZ, P.M. Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones. **J. of Hazardous Materials**, v. 161, p. 670-676, 2009.

JEHLICKA, J.; URBAN, O.; POKORNY, J. Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 59, p. 2341-2352, 2003.

KARHU, K.; MATTILA, T.; BERGSTRÖM, I.; REGINA, K. Biochar addition to agricultural soil increased CH_4 uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 140, p. 309-313, 2011.

KATAGIRI, G.; ISHIDA, H.; ISHITANI, A. Raman spectra of graphite edge planes. **Carbon**, v. 26, p. 565-71, 1988.

KEILUWEIT, M.; NICO, P.S.; JOHNSON, M.G.; KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 1247-1253, 2010.

KEOWN D.M.; LI, X.; HAYASHI, J.; LI, C. Evolution of biomass char structure during oxidation in O_2 as revealed with FT-Raman spectroscopy. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 1429-1435, 2008.

KHAN, S.; REID, B.J.; LI, G.; ZHU, Y. Application of biochar to soil reduces cancer risk via rice consumption: A case study in Miaoqian village, Longyan, China. **Environment International**, v.68, p. 154-161, 2014.

KIM, T.; PARK, S.; CHO, S.; KIM, H.; KANG, Y.; KIM, S.; KIM, S. Adsorption of Heavy Metals by Brewery Biomass. **Korean J. of chemical engineering**, v. 22, p. 91-98, 2005.

KISHIMOTO, S.; SUGIRA, G. Charcoal as a soil condition. In: SYMPOSIUM ON FOREST PRODUCT RESEARCH INTERNATIONAL: **Achievements and the future**. Resumos...Pretoria: National Timber Research Institute, v. 5, p. 22-26, 1985.

KOLLMAN, F.F.P.; COTE, J.W.A. **Principles of Wood Science and Tecnology, Vol. I. Solid Wood**. New York: Springer-Verlag, 1968.

KUMAR, M.; GUPTA, R.C.; SHARMA, T. X-ray diffraction studies of Acacia and Eucalyptus wood chars. **J. of Materials Science**, v. 28, p. 805-810, 1993.

KWIECINSKA, B.; SUÁREZ-RUIZ, I.; PALUSZKIEWICZ C.; RODRIQUES, S. Raman spectroscopy of selected carbonaceous samples. **International J. of Coal Geology**, v.84, p. 206-212, 2010.

LAIRD, D.A.; FLEMING, P.; DAVIS, D.D.; HORTON, R.; WANG, B.; KARLEN, D.L. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. **Geoderma**, v. 158, p. 443-449, 2010.

LAKATOS, B.; TIBAI, T.; MEISEL, J. EPR Spectra of humic acids and their metal complexes. **Geoderma**, v. 19, 319-338, 1977.

LAL, R. Challenges and opportunities in soil organic matter research. **European J. of Soil Science**, v. 60, p. 158-169, 2009.

LEHMANN, J.; SILVA, J.P.Da.; STENER, C.; NEHLS, T.; ZECH, W.; GLASER, B. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralssol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil, The Hague**, v. 249, p. 343-357, 2003.

LEHMANN, J.; RONDON, M. Bio-Char Soil management on highly weathered soils in the humid tropics. In: **Biological Approaches to Sustainable Soil System**, cap. 36, CRC Press, Boca Raton, p. 517-530, 2006.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Enviromental Management: An Introduction**. In: *Biochar for Enviromental Management: Science and Technology*. 1^a ed, Londres: Earthscan, p. 4-18, 2009.

LEIJ, F.; WINGATE, J.; HUTCHINGS, T. **Charcoal as a potential tool for land and water remediation**. In: **2nd Conference Sustainable Urban Brownfield Regeneration: Integrated management**. Resumos...Londres: Department of Mechanical Engineering at Imperial College, v. 2, London, p. 14-16, 2006.

LeVAN , S.L.; WINANDY, J.E. Effect of fire retardant treatments on wood strengtg: A review. **Wood and Fiber Science**, v. 22, p. 113-131, 1990.

LI, Y.H.; WANG, S.; WEI, J.; ZHANG, X.; XU, C.; LUAN, Z.; WU, D.; WEI, B. Lead adsorption on carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 357, p. 263-266, 2002.

LI, X.; HAYASH, J.; LI, C. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal. **Fuel**, v. 85, p. 1700–1707, 2006.

LI, X.; JU, Y.; HOU, Q.; LI, ZHUO.; FAN, J. FTIR and Raman Spectral Research on Metamorphism and Deformation of Coal. **J. of Geological Research**, v. 2012, p. 1-8, 2012.

LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O'NEILL, B.; SKJEMSTAD, J.O.; THIES, J.; LUIZÃO, F.J.; PETERSEN J.; NEVES, E.G. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. **Soil Science Society of America**, v. 70, p. 1719-1730, 2006.

LOMBARDI, K.C.; GUIMARÃES, J.L.; MANGRICH, A.S.; MATTOSO, N.; ABBATE, M.; SCHREINER, V.H.; WYPYCH, F. Structural and morphological characterization of the PP0559 kaolinite from the Brazilian Amazon region. **J. of Brazilian Chemical Society**, v.13, p. 270-275, 2002.

LÓPEZ, F.; MEDINA, F.; PRODANOV, M.; GÜELL, C. Oxidation of activated carbon: application to vinegar decolorization. **J. of Colloid and Interface Science**, v. 257, p. 173-178, 2003.

LU, X.Q.; JOHNSON, W.D. The reaction of aquatic humic substances with copper (II) ions: an ESR study of complexation. **The Science of the Total Environment**, v. 203, p.199-207, 1997.

MACEDO, I.; CORTEZ, L.A.B. **Processamento Industrial da Cana-de-açúcar no Brasil**. In: USO DA BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA NA INDÚSTRIA BRASILEIRA. 2005, Campinas, Editora da UNICAMP, 2005.

MACHADO, F.S. **Aproveitamento energético de finos de carvão em alto forno, visando redução de emissões e obtenção de créditos de carbono**. 2009. 135 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

MACHADO, P.L.O.A. Carbono do solo e a mitigação da mudança climática global. **Química Nova**, v. 28, p. 329-334, 2005.

MADEIRA NETO, J.S. **Comportamento Espectral do Solo – Sensoriamento Remoto**. Editora: Universidade de Brasília-UnB Embrapa Cerrados, Brasília, p.127-153, 2001.

MAHALAKSHMY, R.; INDRANEEL, P.; VISWANATHAN, B. Surface functionalities of nitric acid treated carbon – A density functional theory based vibrational analysis. **Indian J. of Chemistry**, 48 A, p. 352-356, 2009.

MAITY, S.; MUKHERJEE, P. X-ray structural parameters of some Indian coals. **Current Science**, v. 91, p. 337-340, 2006.

MAITY, S.; CHOUDHURY, A. Influence of nitric acid treatment in different media on X-ray structural parameters of coal. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 4087-4091, 2008.

MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**. Michigan: Lewis Publishers, 5^a ed, 1991.

MANGRICH, A.S.; VUGMAN, N. V. Bonding parameters of vanadyl ion in humic acid from the Jucu river estuarine region, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 75, p. 235-241, 1988.

MANGRICH, A.S.; VUGMAN, N.V. Vanadyl Ion “VO²⁺” as a spectroscopic probe of metal binding to nitrohumic acid. **Fuel**, v. 69, p. 925-927, 1990.

MANGRICH, A.S.; LERMEN, A.W.; SANTOS, E.J.; GOMES, R.C.; COELHO, R.R.R.; LINHARES, L.F.; SENESI, N. Electron paramagnetic resonance and ultraviolet-visible spectroscopic evidence for copper porphyrin in actinomycete melanins. **Biology and Fertility of Soils**, v. 26, p. 341-345, 1998.

MANGRICH, A.S.; MACHADO, V.G.; TRAGHETTA, D.G.; LOBO, M.A.; GUIMARÃES, E. Criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. Part II. A synergistic utilization of EPR and ¹H-NMR spectroscopies on

the characterization of humic acids from composts. **J. of Brazilian Chemical Society**, v. 11, p. 164-169, 2000.

MANGRICH, A.S.; GIANNONI, R.A.; LOMBARDI, K.C.; PEREIRA, B.F.; OLENDZKI, R.N.; GUIMARÃES, E.; BUDZIAK, C.R.; NOVOTNY, E.H.; ANJOS, A.; SILVA, F.A.; SANTOS, J.C.P.; VALLE, T. Do.; VUGMAN, N.V. Clay minerals from two tropical soils and their interaction with the herbicide atrazine. **Metals Materials and Processes**, v. 17, p. 243-248, 2005.

MANN, C.C. The Real Dirt on Rainforest Fertility. **Science**, v. 297, p. 920-923, 2002.

MANZONI, L.P.; BARROS, T.D. **Carvão Vegetal**. Embrapa. 2011. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/>>. Acesso em 14 de junho de 2014.

MARSCHNER, H. Mechanisms of adaptation of plants to acid soils. **Plant and Soil, Dordrecht**, v. 134, p. 1-20, 1991.

MARTINI, G.; OTTAVIANI, M.F.; SERAVALIL, G.L. Electron Spin Resonance Study of Vanadyl Complexes Adsorbed on Synthetic Zeolite. **The J. of Physical Chemistry**, v. 79, p. 1716-1720, 1975.

MATICHENKOV, V.V & CALVERT, D.V. Silicon as a beneficial element for sugarcane. **J. American Society of Sugarcane Technologists**, v. 22, p. 21-30, 2002.

McBEATH, A.V.; SMERNIK, R.J.; KRULL, E.S.; LEHMANN, J. The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: A solid-state ^{13}C NMR study. **Biomass and Bioenergy**, v. 60, p. 121-129, 2014.

McPHAIL, D.B.; GOODMAN, B.A. Oxovanadium (IV) Complexes of Cysteine characterized by Electron Spin Resonance Spectroscopy. **J. of the Chemical Society, Faraday Transactions 1**, v.83, p. 3627-3633, 1987.

MERCÊ, A.L.R.; GREBOGE, G.; MENDES, C.; MANGRICH, A.S. Molybdenum (VI) binded to humic and nitrohumic acid models in aqueous solutions. Phthalic, 3- and 4-nitrophthalic acids, catechol and 4-nitrocatechol, part 1. **J. Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 37-45, 2005.

MILANEZ, B.; PORTO, M. F. S.. **A ferro e fogo: impactos da siderurgia para o ambiente e a sociedade após a reestruturação dos anos 1990**. In: IV Encontro Nacional de Anpas, v. 4, 2008. Anais...Brasília, 2008.

MISHRA, A.P.; SONI, M. Synthesis, Structural, and Biological Studies of Some Schiff Bases and Their Metal Complexes. **Metal Based Drugs**, v. 2008, p. 1-6, 2008.

MOLINER, R.; RUIZ, C.; ULIAQUE, C.; GAVILAN, J. Action of nitric-acid on lignites - mathematical-models .2. nitrogen forms. **Fuel**, v. 62, p. 1369-1371, 1983.

MONTES-MORÁN, M.A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J.A.; FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. **Carbon**, v. 42, p. 1219-1225, 2004.

MORALES, R.C. **Caracterização estrutural e composicional do carvão vegetal derivado de madeira e bagaço de cana-de-açúcar**. 1999. 135 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1999.

MÜLLER, T.; HÖPER, H. Soil oranic matter turnover as a function of the soil clay content: consequences for model applications. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 36, p. 877-888, 2004.

MUNKHTSETSEG, S.; KHOMICH, A.V.; POKLONSKII, N.A.; DAVAASAMBUU J. Infrared absorption spectra of coals with different degrees of coalification. **J. of Applied Spectroscopy**, v. 74, p. 338-343, 2007.

NASSER, A.A.; HENDAWY, E. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. **Carbon**, v. 41, p. 713-722, 2003.

NICOLINI, K.P.; FUKAMACHI, C.R.B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S. Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects. **J. of Colloid and Interface Science**, v. 339, p. 474-479, 2009.

NOVOTNY, E.H. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo**. 2002. 215 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2002.

NOVOTNY, E.H.; NETO, L.M. Effects of humidity and metal ions on the free radicals analysis of peat húmus. **Geoderma**, v. 106, p. 305-317, 2002.

NOVOTNY, E.H.; KNICKER, H.; COLNAGO, L.A.; NETO, L.M. Effect of residual vanadyl on the spectroscopic analysis of humic acids. **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 1562-1572, 2006.

NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B.; MADARI, B.E.; BONAGAMBA, T.J.; DEAZEVEDO, E.R.; DESOUSA, A.A.; SONG, G.; NOGUEIRA, C.M.; MANGRICH, A.S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the Utilization of Charcoal for Soil Amendment. **J. Brazilian Chemical Society**, v. 20, p.1003-1010, 2009.

NOVOTNY, E.H.; MADARI, B.E.; MAIA, C.M.B. De F.; MANGRICH, A.S. **O Potencial do Biocarvão (Carvão Pirogênico) no Sequestro de Carbono; na Ciclagem de Nutrientes; no Crescimento das Plantas e no Estímulo de Processos Microbiológicos**. Anais...Fertbio, Alagoas, 2012.

OBERLIN, A. Carbonization and Graphitization. **Carbon**, v. 22, p. 521-241, 1984.

OLENDZKI, R.N. **Caracterização das interações de substâncias húmicas com a matéria inorgânica em solos de cultivo de arroz irrigado: contribuição à aquisição de dados essenciais para avaliação global do sequestro de carbono no solo**. 2006. 153 p. tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.

OLIVEIRA, J.B.; GOMES, P.A.; MENDES, M.G. **Otimização do processo de carbonização da madeira e do coco babaçu em fornos de alvenaria. Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle e qualidade**. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC, p. 103-130, 1982.

OLIVEIRA, E. **Correlação entre parâmetros de qualidade madeira e do carvão de Eucalyptus grandis**. 1988. 147 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1988.

PAIXÃO, J.M. **Processo e Equipamento para Reciclagem de Resíduo da Indústria Metalúrgica**. Belo horizonte, 1997.

PANDOLFO, A.G.; HOLLENKAMP, A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors: review. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 11-27, 2006.

PANG, Y.; ZENG, G.; TANG, L.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; LEI, X.; LI, Z.; ZHANG, J. Pei-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions. **Desalination**, v. 281, p. 278-284, 2011.

PARISH, R.V. **NMR, NQR, ESR and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry**. New York: Ellis Horwood, Chichester, p. 224, 1990.

PASQUALE, C.; MARSALA, V.; BERNIS, A.E.; VALAGUSSA, M.; POZZI, A.; ALONZO, G.; CONTE, P. Fast field cycling NMR relaxometry characterization of biochars obtained from an industrial thermochemical process. **J. Soils Sediments**, v. 12, p. 1211-1221, 2012.

PATIL, P.; ABREU, Y.; BOTTE, G.G. Electrooxidation of coal slurries on different electrode materials. **J. of Power Sources**, v. 158, p. 368-377, 2006.

PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases. **J. of the American Chemical Society**, v. 85, p. 3533-3539, 1963.

PEREIRA, R.C.; KAAL, J. ARBESTAIN M.C.; LORENZO, R. P.; AITKENHEAD, W.; HEDLEY, M.; MACÍAS, F.; HINDMARSH, J.; MACIÁ-AGULLÓ, J.A. Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 1331-1347, 2011.

PESSENDA, L.C.R.; GOUVEIA, S.E.M.; ARAVENA, R.; BOULET, R.; VALENCIA, E.P.E. Holocene fire and vegetation changes in southeastern Brazil as deduced from fossil charcoal and soil carbon isotopes. **Quaternary International**, v.114, p. 35-43, 2004.

PETTER, F.A.; MADARI, B.E. Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. **Rev. Brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, v. 16, p. 761-768, 2012.

PIETIKÄINEN, J.; KIIKKILÄ, O.; FRITZE, H. Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus. **Oikos**, v. 89, p. 231-242, 2000.

PIETRZAK, R.; WACHOWSKA, H.; NOWICKI, P. The effect of flame coal oxidation on the solid and soluble products of its extraction. **Central European J. of Chemistry**, v. 3, p. 852-865, 2005.

PIETROBELLI, J.M.T.A. **Avaliação do potencial de biofixação dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita *Egeria densa***. 2007. 87 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2007.

PIMENTA, M.A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S.; CANÇADO, L.G.; JORIO, A.; SAITO, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Phys. Chem. Chem. Phys**, v. 9, p. 1276-1291, 2007.

PIOTR, A.B.; AN-HUI, L.; JÖRG, J.N.; FERDI, S. Surface and pore structure modification of ordered mesoporous carbons via a chemical oxidation approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, p. 266-275, 2008.

POHLMAN, A.A.; McCOLL, J.G. Soluble organics from forest litter and their role in metal dissolution. **Soil Science Society of America**, v. 52, p. 265-271, 1988.

POTGIETER-VERMAAK, S.; MALEDI, N.; WAGNER, N.; HEERDEN, V.J.H.P. GRIEKEN, R.V.; POTGIETERE, J.H. Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review. **J. Raman Spectroscopy**, v. 42, p. 123–129, 2011.

PRASETYOKO, D.; RAMLI, Z.; ENDUD, S.; HAMDAN, H.; SULIKOWSK, B. Conversion of rice husk ash to zeolite beta. *Waste Management*, v. 26, p. 1173-1179, 2006.

PRESTON, C.M.; SCHMIDT, M.W.I. Black (pyronegic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. **Biogeosciences**, v. 3, p. 397-420, 2006.

REZENDE, E.I.P.; ANGELO, L.C.; DOS SANTOS, S.S.; MANGRICH, A.S. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbono. **Rev. Virtual de Química**, v. 3, p. 426-433, 2011.

RICE, J.A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. **Organic Geochemistry**, v. 17, p. 635-648, 1991.

RIVERO, C.; SENESI, N.; PAOLINI, J. & D'ORAZIO, V.D. Characteristics of humic acids of some Venezuelan soils. **Geoderma**, v. 81, p. 227-239, 1998.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, I.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids**, London: Academic Press, 1999.

SAHA, C.; BHATTACHARYA, S. Chemical looping combustion of low-ash and high-ash low rank coals using different metal oxides – A thermogravimetric analyser study. **Fuel**, v. 97, p. 137-150, 2012.

SAIKIA, B.K.; BORUAH, R.K.; GOGOI, P.K.; BARUAH, B.P. A thermal investigation on coals from Assam (India). **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 196-203, 2009.

SALETA, M.E.; TROIANI, H.E.; GUEVARA S.R.; RUANO, G.; SÁNCHEZ, R.D.; MALTA, M.; TORRESI, R.M. Strong reduction of V^{4+} amount in vanadium oxide/hexadecylamine nanotubes by doping with Co^{2+} and Ni^{2+} ions: Electron paramagnetic resonance and magnetic studies. **J. of Applied Physics**, v. 109, 093914-1-093914-9, 2011.

SAMPAIO, R.S. **Coal Devolatinization in Smelting Slags**. 1990. 142 p. Tese (Ph. D.) - Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA, 1990.

SAMPAIO, R.S.; LOPES, L.E.F. A produção de ferro com uso de biomassa plantada. São Paulo, SP, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, **Rev. Metalurgia & Materiais**, v. 32, p. 492-502, 1995.

SANCHES, S.M.; De CAMPOS, S.X.; VIEIRA, E.M. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Eclética Química**, v. 32, p. 49-56, 2007.

SENESE, N.; SPOSITO, G.; MARTIN, J.P. Copper (II) and Iron (III) complexation by humic acid-like polymers (melanins) from soil fungi. **The Science of the Total Environment**, v. 62, p. 241-252, 1987.

SENESE, N.; CALDERON, G. Structural and chemical characterization of copper, iron and manganese complexes formed by paleosol humic acids. **Organic Geochemistry**, v.13, p. 1145-1152, 1988.

SENESE, N. Application of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Soil Chemistry. **Advances in Soil Science**, v. 14, p. 77-130, 1990.

SERAGELDIN, M.A.; PAN, WEI-PING. Coal analysis using thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 76, p. 145-160, 1984.

SEREDYCH, M.; HULICOVA-JORCAKOVA, D.; LU, G.Q.; BANDOSZ, T.J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. **Carbon**, v. 46, p. 1475-1488, 2008.

SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. **J. of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 2, p. 283-305, 1982.

SHARMA, Y.C.; UMA; GODE, F. Engineering Data for Optimization of Preparation of Activated Carbon from an Economically Viable Material. **J. of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 3991- 3994, 2010.

SHENG, CHANGDONG. Char structure characterised by Raman spectroscopy and its correlations with combustion reactivity. **Fuel**, v. 86, p. 2316-2324, 2007.

SHIM, J.W , PARK S.J.; RYU, S.K. Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. **Carbon**, v. 39, 1635-1642, 2001.

SHINOBI, Y.; KANRI, Y. Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of pyrolytic products. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 241-247, 2003.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. 4^a ed, Porto Alegre: Bookman, 2008.

SHURYGINA, E.A.; LARINN, K.A.; CHUBAROVA, M.A.; KONONOVA, M.M. Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) of soil humus substances. **Geoderma**, v. 6, p. 169-177, 1971.

SILBER, A.; LEVKOVITCH, I.; GRABER, R.E. pH-Dependent mineral release and surface properties of corn straw biochar: Agronomic implications. **Environmental Sciences Technologies**, v. 44, p. 9318-9323, 2010.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos**. 5^a ed, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SIMON, A.V. Application of Van Krevelen's Graphical-Statistical Method for the Study of Aquatic Humic Material. **Environmental Science & Technology**, v.17, p. 412-417, 1983.

SINGH, B.; SINGH, B.P.; COWIE, A.L. Characterization and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. Australian. **J. of Soil Research**, v. 48, p. 516-525, 2010.

SINGH, B.P.; HATTON, B.J.; BALWANT, S.; COWIE, A.L.; KATHURIA, A. Influence of biochar on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. **J. of Environmental Quality**, v. 39, p. 1224-1235, 2010.

SLOVÁK, V.; TARABA, B. Effect of experimental conditions on parameters derived from TG-DSC measurements of low-temperature oxidation of coal. **J. Thermal Analysis Calorimetry**, v. 101, p. 641-646, 2010.

SOHI, S.P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R. A review of biochar and its use and function in soil. **Advances in Agronomy**, v. 105, p. 47-82, 2010.

SOLOMON, E.I.; LEVER, A.B.P. **Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy**. Vol. II, New York: John Wiley & Sons Inc, 1999.

SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **J. of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, 138-145, 2012.

SONIBARE, O.O.; HAEGER, T.; FOLEY, S. F. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy. **Energy**, v. 35, p. 5347-5353, 2010.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. USA: Academic Press, 1995.

STAINSACK, J. **Estudo de estruturas de melaninas sintéticas através da interação com íons metálicos paramagnéticos**. 1998. 121 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade federal do Paraná, Curitiba, PR, 1998.

STAINSACK, J.; MANGRICH, A. S.; MAIA C. M. B. F.; MACHADO, V. G.; SANTOS, J. C. P.; NAKAGAKI, S. Spectroscopic investigation of hard and soft metal binding sites in synthetic melanin. **Inorganica Chimica Acta**, v. 356, p. 243-248, 2003.

STANGER, R.; XIE, W.; WALL, T.; LUCAS, J.; MAHONEY, M. Dynamic Elemental Thermal Analysis: A technique for continuous measurement of carbon, hydrogen, oxygen chemistry of tar species evolved during coal pyrolysis. **Fuel**, v.103, p. 764-772, 2013.

STEINER, C.; TEIXEIRA, W.G.; LEHMANN, J.; NEHLS, T.; MACÊDO, J.L.V.D., BLUM, W.E.H.; ZECH, W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. **Plant and Soil**, v. 291, p. 275-290, 2007.

STÖHR, B.; BOEHM, H.P.; SCHLÖGL, R. Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate. **Carbon**, v. 29, p. 707-720, 1991.

STRELKO, V.Jr.; MALIK, D.J. Characterization and Metal Sorptive Properties of Oxidized Active Carbon. **J. of Colloid and Interface Science**, v. 250, p. 213-220, 2002.

SWIFT, R.S. Sequestration of carbon by soil. **Soil Science**, v. 166, p. 858-871, 2001.

TABAK, A.; AFSIN, B.; CAGLAR, B.; KOKSAL E. Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye). **J. of Colloid and Interface Science**, v. 313, p. 5-11, 2007.

TABBI, G.; DRIESSEN, W.L.; REEDIJK, J.; BONOMO, R.P.; VELDMAN, N.; SPEK, A.L. High Superoxide Dismutase Activity of a Novel, Intramolecularly Imidazolato-Bridged Asymmetric Dicopper(II) Species. Design, Synthesis, Structure, and Magnetism of Copper (II) Complexes with a Mixed Pyrazole-Imidazole Donor Set. **Inorganic Chemistry**, v. 36, p. 1168-1175, 1997.

TERRA FILHO, M.; KITAMURA, S. Câncer pleuropulmonar ocupacional. **J. Brasileiro de Pneumologia**, v. 32, p.60-68, 2006.

TOPOLIANTZ, S.; PONGE, J.F.; BALLOF, S. Manioc peel and charcoal: a potential organic amendment for sustainable soil fertility in the tropics. **Biology and Fertility of Soils**, v. 41, p.15-21, 2005.

TORRES, J.L.R.; PEREIRA, M.G.; ANDRIOLI, I.; POLIDORO, J.C.; FABIAN, A.J. Decomposição e liberação de nitrogênio de resíduos culturais de plantas de cobertura em um solo de cerrado. **Rev. Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 609-618, 2005.

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The J. of Chemical Physics**, v. 53, p. 1126-1130, 1970.

TUMER, M.; KOKSAL, H.; SERIN, S. Synthesis and Characterization of Mononuclear Copper(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Chelates with New Bidentate Aromatic Schiff Bases. **Synthesis and Reactivity in Inorg. and Metal-Organic Chemistry**, v. 27, 1997.

VACCARI, F.P.; BARONTI, S.; LUGATO, E.; GENESIO, L.; CASTALDI, S.; FORNASIER, F.; MIGLIETTA, F. Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. **European J. of Agronomy**, v. 34, p. 231-238, 2011.

WILDMAN, J.; DERBYSHIRE, F. Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors. **Fuel**, p. 655-661, 1991.

WORLD COAL ASSOCIATION. Disponível em: <<http://www.worldcoal.org/>>. Acesso em 6 de junho de 2014.

WAITKINS, G.R.; CLARK, C. W. Selenium dioxide: preparation, properties, and uses as oxidizing agent. **Chemical Reviews**, v. 36, p. 235-289, 1945.

WANG, L.; FENG, S.; ZHAO, J.; ZHENG, J.; WANG, Z.; LI, L.; ZHU, Z. A facile method to modify carbon nanotubes with nitro/amino groups. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 6060-6064, 2010.

YU, C.; TANG, Y.; FANG, M.; LUO, Z.; CEN, K. Experimental study on alkali emission during rice straw pyrolysis. **J. of Zhejiang University (Engineering Science)**, v. 39, p. 1435-1444, 2005.

YUDOVICH, Y.E.; KETRIS, M.P. Selenium in coal: A review. **International J. of Coal Geology**, v. 67, p. 112-126, 2006.

ZHANG, G.; SUN, S.; YANG, D.; DODELET, J.; SACHER, E. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H₂SO₄/HNO₃ treatment. **Carbon**, v. 46, p. 196-205, 2008.

ANEXO I

Os teores de radicais livres orgânicos (RLO) foram calculados a partir das equações abaixo:

$$S_{WP} \times n^{\circ} \text{ spin cm}^{-1}_A = S_A \times n^{\circ} \text{ spin cm}^{-1}_{WP} \quad (3)$$

$$N^{\circ} \text{ spin g}^{-1}_A = n^{\circ} \text{ spin cm}^{-1}_A \times h_A \times m_A^{-1} \quad (4)$$

Onde:

S= área sob a linha de absorção de EPR das amostras de A, ou do padrão (WP)

WP= Weak pitch calibration sample

h= altura em (cm) das amostras A, dentro do tubo de EPR

m= massa (g) das amostras A

Utilizando-se os espectros das amostras em estudo em 50 G (5 mT) (exemplo da amostra CV na Figura abaixo) e o espectro, também em 50 G, da amostra padrão de quantidade de RLO determinada, “Weak Pitch” (WP) com, $1,04 \times 10^{13}$ spins cm^{-1} , foi calculado o número de spins g^{-1} das amostras estudadas através de tratamento matemático adequado.

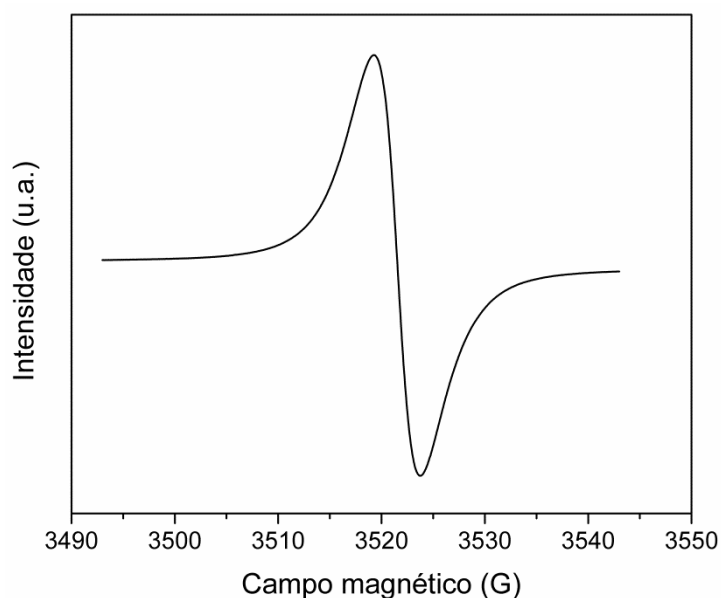


Figura 55. Espectro de EPR da amostra CV analisada na região de radicais livres orgânicos (RLO) ($g \sim 2,0$) a temperatura ambiente (~ 300 K).

ANEXO II

Tabela 33. Parâmetros de EPR das amostras controle (CV) e tratadas com HNO_3 (N).

| Amostra | spin g^{-1} | Fator g |
|---------|-----------------------|---------|
| CV | $3,53 \times 10^{17}$ | 2,0029 |
| N1 | $2,73 \times 10^{17}$ | 2,0032 |
| N2 | $3,65 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| N3 | $2,04 \times 10^{17}$ | 2,0032 |
| N4 | $3,19 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| N5 | $1,48 \times 10^{17}$ | 2,0032 |
| N6 | $1,83 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| N7 | $3,97 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| N8 | $3,11 \times 10^{17}$ | 2,0031 |
| N9 | $1,48 \times 10^{17}$ | 2,0031 |

Tabela 34. Parâmetros de EPR das amostras controle (CV) e tratadas com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (MSN).

| Amostra | spin g^{-1} | Fator g |
|---------|-----------------------|---------|
| CV | $3,53 \times 10^{17}$ | 2,0029 |
| MSN1 | $4,79 \times 10^{17}$ | 2,0032 |
| MSN2 | $3,27 \times 10^{17}$ | 2,0032 |
| MSN3 | $4,18 \times 10^{17}$ | 2,0032 |
| MSN4 | $2,81 \times 10^{17}$ | 2,0032 |
| MSN5 | $3,23 \times 10^{17}$ | 2,0032 |
| MSN6 | $2,17 \times 10^{17}$ | 2,0032 |

Tabela 35. Parâmetros de EPR das amostras controle (CV) e tratadas com $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (Se).

| Amostra | spin g^{-1} | Fator g |
|---------|-----------------------|---------|
| CV | $3,53 \times 10^{17}$ | 2,0029 |
| Se12 | $6,25 \times 10^{17}$ | 2,0029 |
| Se20 | $5,24 \times 10^{17}$ | 2,0029 |
| Se40 | $6,14 \times 10^{17}$ | 2,0029 |

Tabela 36. Parâmetros de EPR das amostras controle (CV) e eletro-oxidas (ele).

| Amostra | spin g⁻¹ | Fator g |
|----------------|----------------------------|----------------|
| CV | $3,53 \times 10^{17}$ | 2,0029 |
| eleN | $1,19 \times 10^{18}$ | 2,0031 |
| eleS | $4,43 \times 10^{17}$ | 2,0031 |

ANEXO III

As isotermas de adsorção são curvas que indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto. A quantidade (volume) de gás adsorvido por um sólido no equilíbrio depende da temperatura, da pressão do gás e da área da superfície específica do sólido (GREGG & SING, 1982).

Para o gás na forma de vapor, a isoterma de adsorção pode ser expressa pela equação 5 (GREGG & SING, 1982):

$$v = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (5)$$

Onde:

v = quantidade de gás adsorvido por um grama de adsorvente;

P = pressão de equilíbrio;

P_0 = pressão de vapor saturado do adsorbato.

As isotermas podem ser agrupadas em seis classes, os tipos de I a V da classificação foram propostas por Brunauer, Emmett e Teller e o tipo VI por Pierce (GREGG & SING, 1982).

As seis diferentes isotermas estão representadas na Figura 56.

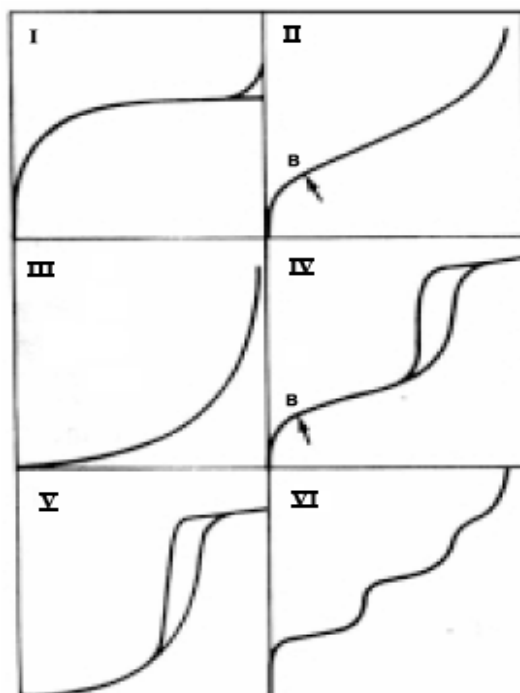


Figura 56. Tipos de isotermas de adsorção.

Fonte: Gregg & Sing, 1982.

Cada tipo de isoterma está interligado a um determinado mecanismo. As isotérmicas do tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que é definido a partir de pressões baixas. Essas correspondem a um mecanismo de adsorção em micro poros e são característicos de sólidos micro porosos e com áreas desprezíveis.

As isotermas II e III são características da adsorção em multicamadas, pode ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos.

As isotermas IV e V apresentam patamares bem definidos indicam a condensação capilar, esse patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido.

A isoterma VI ocorre em superfícies uniformes não porosas, indicando uma adsorção camada a camada. E a altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

O tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro (Tabela 37), uma vez que este é seu principal parâmetro dimensional (GREG & SING, 1982).

Tabela 37. Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

| Classificação | Diâmetro (Φ) (Å) |
|----------------------|---|
| Micro poro | $\Phi < 20$ |
| Meso poro | $20 < \Phi < 500$ |
| Macro poro | $\Phi > 500$ |

A diferença entre as curvas de adsorção e dessorção mostradas nas isotermas IV e V é chamada de histerese. Isso ocorre porque as pressões de saturação não são iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros, resultando no fenômeno de histerese, isto é, as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem (GREGG & SING, 1982).

ANEXO IV

De acordo com a literatura, os parâmetros ligantes e os níveis eletrônicos de energia podem ser relacionados com os valores de g . Admitiu-se um estado fundamental 2B_2 , onde o elétron desemparelhado se encontra no orbital d_{xy} do átomo de vanádio. Nestas condições, o tensor g pode ser relacionado com os coeficientes de orbitais moleculares do íon VO^{2+} (para simetria C_{4v}) através das relações:

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{[8 \lambda (\beta_1^*)^2 (\beta_2^*)^2]}{\Delta E (^2B_2 \rightarrow ^2B_1)} \quad (6)$$

$$g_{\perp} = g_e - \frac{[2 \lambda (\beta_2^*)^2 (\epsilon_{\pi}^*)^2]}{\Delta E (^2B_2 \rightarrow ^2E)} \quad (7)$$

onde $g_e = 2,0023$ (valor de g para o elétron livre), λ é a constante de acoplamento spin-órbita (para o íon VO^{2+} , $\lambda = 248 \text{ cm}^{-1}$), e β_1^* , β_2^* e ϵ_{π}^* são, respectivamente, os coeficientes dos orbitais $d_x^2 - y^2$, d_{xy} e d_{xz}/d_{yz} do vanádio. Quanto mais este valor se aproximar de 1, mais eletrovalente é a ligação química entre o átomo ligante do carvão vegetal funcionalizado e o átomo de vanádio do íon vanadila. ΔE é a transição eletrônica, obtida do espectro de UV-VIS, entre o estado fundamental 2B_2 e o estado excitado 2B_1 , ou entre 2B_2 e 2E (JACOB & LAKSHMAN, 1985; MANGRICH & VUGMAN, 1988; MANGRICH & VUGMAN, 1990).

As componentes do tensor hiperfino (A_{\parallel} e A_{\perp}) foram calculadas por:

$$A_{\parallel} = P [K + (\frac{4}{7})(\beta_2^*)^2 + \Delta g_{\parallel} + (\frac{3}{7}) \Delta g_{\perp}] \quad (8)$$

$$A_{\perp} = P [K - (\frac{2}{7})(\beta_2^*)^2 + (\frac{11}{14}) \Delta g_{\perp}] \quad (9)$$

$$A_{\parallel} - A_{\perp} = P [(\frac{6}{7})(\beta_2^*)^2 + \Delta g_{\parallel} - (\frac{5}{14}) \Delta g_{\perp}] \quad (10)$$

Onde, $\Delta g_{\parallel} = g_e - g_{\parallel}$, $\Delta g_{\perp} = g_e - g_{\perp}$, K é a constante de interação de contato de Fermi e $P = g_e \beta_2 g_N \beta \langle r^{-3} \rangle$ é o parâmetro de acoplamento dipolar. O valor de P normalmente aceito para o íon VO^{2+} é $0,0128 \text{ cm}^{-1}$ (MANGRICH & VUGMAN, 1988; MANGRICH & VUGMAN, 1990).

Como não foi possível estabelecer os valores das energias de transição eletrônica através da espectroscopia eletrônica para esses complexos, utilizaram-se as energias de transição de outro complexo que apresentava sítios ligantes semelhantes aos daqui estudados. Os valores foram provenientes de medidas realizadas através de

espectroscopia fotoacústica para um complexo vanadilo-ácido húmico. Os valores das transições d-d adotados foram: 17400 cm^{-1} para ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ e 15900 cm^{-1} para ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$. (MANGRICH & VUGMAN, 1988; MANGRICH & VUGMAN, 1990). A validade deste procedimento está baseada em dois fatos: primeiramente, a literatura apresenta um gráfico onde $1/\Delta E$ (${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_4$) está expresso em função de K (constantes de interação de contato de Fermi) para o íon vanadilo em diferentes ambientes ligantes. Utilizando esse gráfico, foi possível estimar a energia de transição ΔE (${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$), para os complexos carvão- VO^{2+} . Os valores estimados ficaram ao redor de 17300 cm^{-1} , valor que está bem próximo do valor adotado (BOUCHER et al., 1969). Em segundo lugar, a literatura cita uma incerteza de 20 % nas energias de transição, o que leva a um erro de somente 5 % nos valores dos parâmetros ligantes, baseado na comparação entre o valor estimado e o valor utilizado para a energia de transição ΔE (${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$) (MARTINI et al., 1975.)

Como os valores das constantes e das energias de transição foram dados em cm^{-1} , os valores de A, expressos em Gauss, foram convertidos para cm^{-1} , utilizando-se a seguinte expressão:

$$A(\text{cm}^{-1}) = A(\text{Gauss}) \times \left(\frac{g}{2,1420} \right) \times 10^{-4} \quad (11)$$